

Hans-Dieter Scharf und Helmut Seidler

Photocycloaddition von Dichlorvinylencarbonat (DCVC) an Butin-(2)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen
(Eingegangen am 10. Mai 1971)

Bei der Bestrahlung von DCVC/Butin-(2)-Mischungen in polaren aprotischen Lösungsmitteln wie Aceton oder Acetonitril in Gegenwart von Sensibilisatoren lassen sich die Produkte 1–5 isolieren, von denen 1, 4 und 5 Photoprodukte, 2 und 3 thermische Folgeprodukte sind. Die Strukturen dieser neuen Verbindungen werden gesichert, die chemischen Eigenschaften sowie der Bildungsmechanismus untersucht.

Photocycloaddition of Dichlorovinylene Carbonate (DCVC) to 2-Butyne

The products 1–5 were isolated on irradiation of DCVC/2-butyne mixtures in polar aprotic solvents like acetone or acetonitrile in the presence of sensitizers. 1, 4 and 5 are photoproducts, whereas 2 and 3 are consecutively formed in a thermal step. The structures of the new products were elucidated. The chemical properties of the products as well as the mechanisms of their formation have been investigated.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Cycloadditionsreaktionen von Dichlorvinylencarbonat (DCVC) an ungesättigte Substrate^{1, 2, 3, 4)} wurde in der vorliegenden Arbeit die photochemische (2 + 2)-Cycloaddition von DCVC an Butin-(2) als Beispiel für einen acetylenischen Partner untersucht. Dabei zeigte sich, daß im Gegensatz zur Photoreaktion mit Olefinen^{1, 2)} und offenbar anders als Vinylencarbonat⁵⁾ DCVC mit Butin-(2) weniger selektiv und mit geringerer Quantenausbeute reagiert. In der vorliegenden Arbeit werden zunächst die Strukturen der entstehenden Produkte aufgeklärt und ihre chemischen Eigenschaften studiert. Anschließend wird ihr Bildungsmechanismus untersucht.

A) Struktur und Eigenschaften der Produkte 1–5

Die Bestrahlung von DCVC mit Butin-(2) in Aceton mit Licht der Wellenlänge $\lambda \geq 280$ nm ergibt die Produkte 1–5 mit einer Gesamtausbeute von ca. 40%, bezogen auf eingesetztes DCVC:

- ¹⁾ H.-D. Scharf, W. Droste und R. Liebig, *Angew. Chem.* **80**, 194 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 215 (1968).
- ²⁾ H.-D. Scharf und R. Klar, *Liebigs Ann. Chem.* **739**, 166 (1970).
- ³⁾ H.-D. Scharf und H. Seidler, *Angew. Chem.* **82**, 935 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 900 (1970).
- ⁴⁾ H.-D. Scharf und R. Klar, *Tetrahedron Letters* [London] **1971**, 517.
- ⁵⁾ R. H. Grubbs, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 6693 (1971).

Das Molekül-Ion m/e 208 ist nur bei zehnfacher Verstärkung schwach nachweisbar.

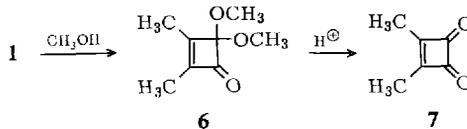
Dagegen wird die Masse des Molekül-Ions mit Hilfe der Feldionisationsmethode⁶⁾ mit großer Intensität erhalten. Weiterhin entsprechen die Isotopenpeaks m/e 209/210 in ihrer relativen Intensität zwei Chloratomen im Molekül.

Die in Abbild. 1 angegebene Struktur für die Masse m/e 164 schließen wir aus der Identität der Elektronenstoß-Massenspektren von **1** und **2**. Offenbar lagert sich unter den Bedingungen des Elektronenstoßes **1** unter CO_2 -Verlust in **2** um.

1.2 Dimethylcyclobutendion (7)

Die Cyclobutenstruktur der Verbindung **1** läßt sich aufgrund chemischer Reaktionen bestätigen.

Die Methanolyse von **1** führt unter der Wirkung der freiwerdenden Protonen über das Monoacetal **6** zum bekannten Dimethylcyclobutendion (**7**):



Das in der Schmelze rote, beim Abkühlen blaßgelb kristallisierende Dion **7** ist in seinen spektroskopischen Eigenschaften identisch mit dem von *Blomquist*⁷⁾ dargestellten Produkt.

Es gelingt, durch Abpufferung der Protonen das noch nicht beschriebene Monoacetal **6** präparativ zu gewinnen. Es zeigt im NMR-Spektrum zwei Methylsignale bei τ 7.83 und 8.25 als Quartett (long-range-Kopplung, $J = 1$ Hz) und ist darin dem von *Knoche*⁸⁾ beschriebenen strukturanalogen Addukt von Dichlorketen an Butin-(2) vergleichbar.

2. 1-Chlor-2.3-dimethyl-cyclopropen-(2)-carbonsäure-(1)-chlorid (2)

2 ist ein farbloses kristallines Produkt der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}$ von außerordentlich hoher Reaktionsfähigkeit, weshalb die reine Verbindung nur unter Feuchtigkeitsausschluß bei -70° längere Zeit haltbar ist.

2.1 Massenspektrum von **2**

Entsprechend der hohen Instabilität der Verbindung **2** erhält man bei Aufnahme eines Elektronenstoß-Massenspektrums ein schwaches Molekül-Ion m/e 164 mit einer Vielzahl charakteristischer Bruchstücke, die mit denen von **1** identisch sind. Wie bei **1** unterscheiden sich auch bei **2** Elektronenstoß- und Feldionisationsmassenspektrum⁶⁾ charakteristisch. Ein intensiver Molpeak der Masse 164/165/166 bestätigt die Zusammensetzung von **2**, Bruchstücke sind in diesem Falle nur in untergeordnetem Maße vorhanden⁹⁾.

⁶⁾ H. D. Beckey, Angew. Chem. **81**, 662 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 623 (1969).

⁷⁾ A. T. Blomquist und R. A. Vierling, Tetrahedron Letters [London] **1961**, 655; A. T. Blomquist und R. A. Vierling, Amer. Pat. 3169147, 9. 2. 1965, C. A. **62**, 16081 (1965).

⁸⁾ H. Knoche, Liebigs Ann. Chem. **722**, 232 (1969).

⁹⁾ Herrn Prof. Dr. H. D. Beckey, Bonn, sei für die Aufnahmen der FI-Spektren gedankt.

2.2 Infrarot- und Raman-Spektrum von **2**

Chlorierte cyclische Derivate des Vinylencarbonats zeigen im IR-Spektrum durchaus C=O-Schwingungen oberhalb 1800/cm (vgl. hierzu l. c.¹⁻⁴) und Verbindung **1**). Die tiefere Lage der C=O-Valenzfrequenz bei 1790/cm sowohl in **2** als auch in **3** schließt daher das Vorliegen eines solchen Carbonatringes aus. Neben der Carbonylschwingung sind an charakteristischen Banden zwei C—Cl-Schwingungen unterschiedlicher Intensität bei 645 und 685/cm vorhanden. Die C=C-Schwingung in **2** absorbiert im Infraroten nur mit sehr schwacher Intensität, im Raman-Spektrum dagegen mit hoher Intensität bei 1900/cm¹⁰. An sich müßte diese Schwingung im IR beobachtbar sein.

Die hohe Frequenz dieser Schwingung im stark gespannten Cyclopropenring ist nicht ungewöhnlich; Tetramethylcyclopropen¹¹) zeigt einen Wert von 1880/cm, 2,3-Dimethyl-cyclopropen-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester¹²) im Kapilarfilm von 1910/cm.

Während in den genannten Verbindungen die Zuordnung der C=C-Doppelbindungsschwingung eindeutig möglich war, ergaben sich bei der IR-Analyse der Cyclopropenone¹³) (zwei sehr starke Banden bei 1830—1865/cm und 1590—1660/cm) zunächst unterschiedliche Deutungen (vgl. l. c.^{13,14}), da sowohl die C=C-Valenzschwingung von an der Doppelbindung disubstituierten Cyclopropenen¹¹) als auch die C=O-Valenzschwingung von Cyclopropanonen¹⁵) um 1840/cm auftreten. Nach *Krebs* und *Schrader*¹⁶) sind an den beiden Banden der Cyclopropenone sowohl C=C- als auch C=O-Schwingungen beteiligt.

Die Raman-Bande bei 1900/cm sowie das Fehlen einer Doppelbindungsschwingung im Bereich um 1600/cm schließen zu **2** alternative Cyclobuten-Strukturen aus, deren Doppelbindungen in diesem Bereich ausschließlich mit hoher Intensität absorbieren (vgl. hierzu z. B. l. c.^{7,8,17}) und Verbindung **6**).

2.3 Kernresonanzspektrum von **2**

Das NMR-Spektrum von **2** zeigt bei 60 und 90 MHz das Singulett der Methylprotonen bei τ 7.79. Diese Äquivalenz beider Methylgruppen stützt die vorgeschlagene Struktur. In benzolischer Lösung erfolgt diamagnetische Verschiebung des Singuletts um 0.73 ppm, ebenfalls ohne Aufspaltung. Das vergleichbare 2,3-Dimethyl-cyclopropen-(2)-carbonsäure-(1)-chlorid¹²) ergibt ein Methylsingulett bei τ 7.89.

Die Bildung des Cyclopropenylium-Kations von **2** durch Abdissoziation des Ringchlors als Anion läßt sich durch Kernresonanz nachweisen. Eine Lösung von **2** in konz. Schwefelsäure ergibt ein Singulett, das im Vergleich zum Signal in CCl₄ um 0.99 ppm nach tieferem Feld verschoben ist. Diese paramagnetische Verschiebung ist teilweise auf den Einfluß der Schwefelsäure zurückzuführen, zum größeren Teil jedoch auf Ausbildung des aromatischen

¹⁰) Herrn Dr. B. Schrader, Dortmund, sei für die Aufnahmen der Raman-Spektren gedankt.

¹¹) G. L. Closs und L. E. Closs, J. Amer. chem. Soc. **85**, 99, 3796 (1963).

¹²) Private Mitteilung von Herrn Prof. Dr. G. Maier, Marburg.

¹³) R. Breslow, R. Haynie und J. Mirra, J. Amer. chem. Soc. **81**, 247 (1959); M. E. Volpin, Y. D. Koreshkov und D. N. Kursanov, Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Otdel. Khim. Nauk. **1959**, 560, C. A. **53**, 21799 (1959).

¹⁴) A. W. Krebs, Angew. Chem. **77**, 10 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 10 (1965).

¹⁵) W. B. Hammond, N. J. Turro und P. A. Leermakers, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 2774 (1965).

¹⁶) A. Krebs und B. Schrader, Liebigs Ann. Chem. **709**, 46 (1967).

¹⁷) G. Maahs, Angew. Chem. **75**, 982 (1963); Liebigs Ann. Chem. **686**, 55 (1965).

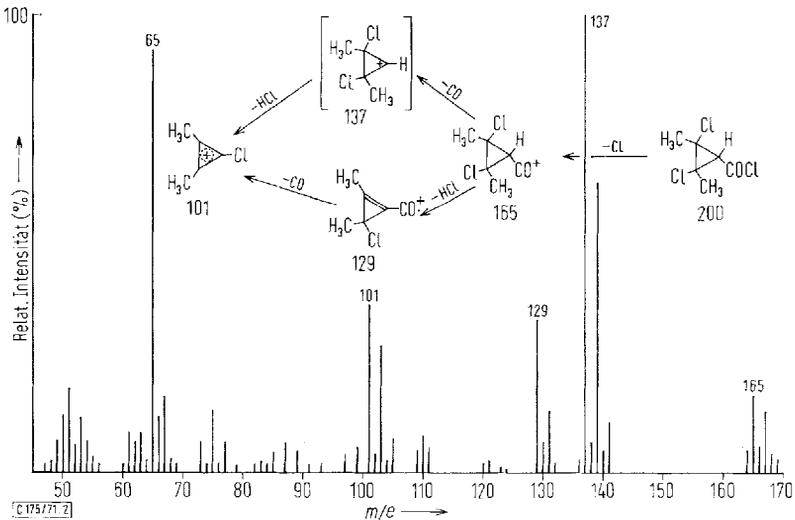
Systems. *Breslow et al.*¹⁸⁾ fanden für Propylcyclopropenyl-Kationen extrem tiefe Signale für die Propylgruppen und führen diese Verschiebung ebenfalls auf das aromatische System zurück.

3. 2,3-Dichlor-2,3-dimethyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-chlorid (3)

3 ist eine schwach gelbe Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Unter Feuchtigkeitsausschluß ist sie bei Raumtemperatur beständig. Die Verbindung ist durch folgende spektroskopischen Daten in ihrer Struktur belegt.

3.1 Massenspektrum von **3**

3 ergibt bei Aufnahme eines ES-Massenspektrums als Ion größter Masse m/e 165/166/167, das einem Dichlordimethylcyclopropylacylium-Kation, entstanden durch Herausschlagen von Chlor aus der Säurechloridgruppe, zugeordnet wird. Auch bei **3** wird, wie bei **1** und **2**, im Verlauf der weiteren Fragmentierung die Masse des 3-Chlor-1,2-dimethyl-cyclopropenyl-Kations über zwei mögliche Wege erreicht: aus m/e 165/166/167 entweder unter Verlust von CO (der zum Basis-Peak m/e 137/138/139 führt) und gleichzeitiger HCl-Eliminierung, oder auf umgekehrtem Wege (Abbild. 2).



Abbild. 2. Zerfallsmuster von **3** im Elektronstoß-Massenspektrum (70 eV)

Die ES-Fragmentierungen der Verbindungen **1**, **2** und **3** führen schließlich zum gleichen Fragment, 3-Chlor-1,2-dimethyl-cyclopropenyl-Kation, jedoch bestehen insofern Unterschiede, als die Fragmentierung von **3** nach dem aufgezeigten Schema eine Chlorverschiebung erfordert, die vermutlich durch Ausbildung des aromatischen Systems des Cyclopropenyl-Kations begünstigt wird¹⁹⁾.

¹⁸⁾ R. Breslow, H. Höver und H. W. Chang, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3168 (1962).

¹⁹⁾ Herrn Dr. H. W. Fehlhaber, Bonn, sei für die Aufnahme und Interpretation der Massenspektren gedankt.

3.2 IR-Spektrum von 3

Neben der zu **2** analogen Carbonylschwingung fallen besonders intensive C—Cl-Schwingungen im Fingerprintgebiet auf (588, 607 und 680/cm). Die hohe C—H-Valenzfrequenz bei 3060/cm stützt die Cyclopropanstruktur, da aufgrund des NMR-Spektrums keine olefinischen Protonen nachweisbar sind.

3.3 Kernresonanzspektrum von 3

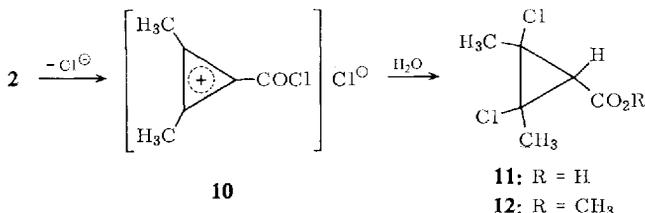
Das NMR-Spektrum von **3** gibt Hinweise auf die Stereochemie dieser Verbindung: Es enthält drei Singulets im Flächenverhältnis 3 : 3 : 1. Die unterschiedliche Verschiebung der Methylgruppen stützt die Formel **3**. Der Cyclopropanwasserstoff ist infolge Substitution des Dreiringes durch elektronegative Gruppen extrem paramagnetisch verschoben (τ 7.2, normalerweise ca. 9.5). Schwache Signale bei τ 7.9 (S) und 6.9 (α -H) in allen vermessenen Proben der Verbindung **3** deuten auf einen geringen Anteil des *cis*-Isomeren **8** mit paramagnetisch verschobenen Singulets.



2 und **3** zeigen im UV keine typischen $n \rightarrow \pi^*$ -Banden, so daß das Vorliegen ketonischer C=O-Gruppen ausgeschlossen werden kann.

4. Zuordnung der Strukturen von 2 und 3 aufgrund chemischer Befunde

Die Säurechloridfunktion in beiden Verbindungen läßt sich durch einfache Hydrolyse zur Cyclopropancarbonsäure **11** bestätigen:



Dabei dürfte die äußerst heftige Reaktion der Verbindung **2** auf die intermediäre Bildung des Cyclopropenylum-Kations **10**²⁰⁾ zurückzuführen sein, das sich unter Chlorverschiebung und Aufnahme eines Mols Wassers zur Carbonsäure **11** stabilisiert.

Die Struktur der Säure **11** wird durch Spektren und Analyse bestätigt. Die Stereochemie ergibt sich durch das NMR-Spektrum. Aus den beiden Singulets bei τ 8.01 (3H) und 8.05 (3H) folgt wie bei **3** die *trans*-Stellung der Methylgruppen. Weitere schwache Signale bei τ 7.57 (α -H) und 8.15 (S) lassen auf einen geringen Anteil einer stereoisomeren *cis*-Form entsprechend **9** schließen.

Veresterung von **11** mit Diazomethan liefert den Methylester **12**, der auch direkt bei Methanolyse von **3** erhalten wird.

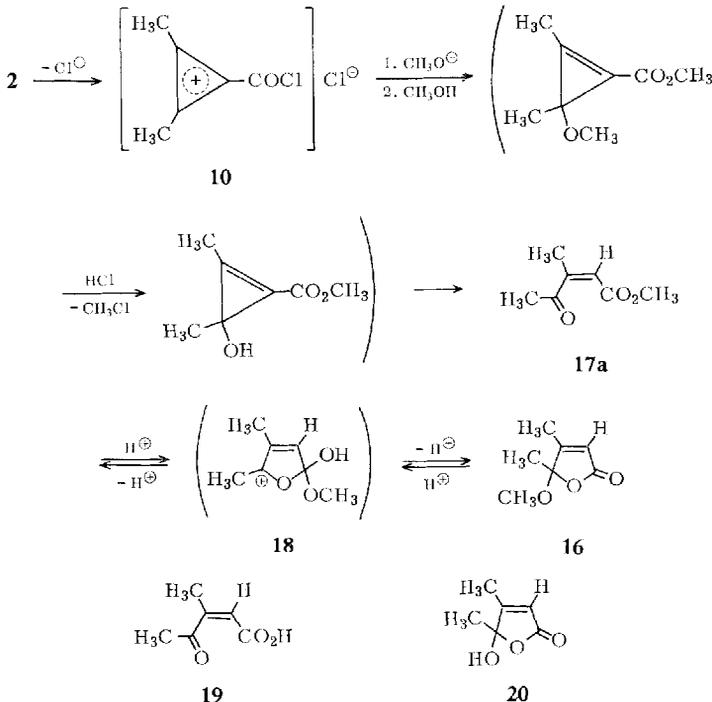
²⁰⁾ R. Breslow, J. Amer. chem. Soc. **79**, 5318 (1957); R. Breslow und C. Yuan, ebenda **80**, 5991 (1958); R. Breslow und H. W. Chang, ebenda **83**, 2367 (1961); R. Breslow, J. Lockhart und H. W. Chang, ebenda **83**, 2375 (1961).

Das NMR-Spektrum des Lactons **16** enthält vier Signale mit einem Protonenverhältnis von 1 : 3 : 3 : 3, entsprechend dem olefinischen Proton, den beiden Methylgruppen und der Methoxygruppe. Zwischen dem olefinischen Proton und der nachbarständigen Methylgruppe findet long-range-Kopplung statt (J ca. 2 Hz), die zur Aufspaltung in ein Quartett (CH=) und Dublett (CH₃) führt. Die Kopplungsverhältnisse wurden durch Entkopplung bei Einstrahlung der Dublettfrequenz nachgewiesen, wobei beide Signale in Singulets übergehen. Die γ -ständige Methylgruppe in **16** tritt bei höherem Feld in Resonanz als die Methylgruppe in β -Stellung.

Im Vergleich zum Lacton **16** sind alle Protonensignale der Verbindungen **17** infolge stärkerer Konjugation charakteristisch nach tieferem Feld verschoben. Es liegt dasselbe Kopplungsverhältnis vor wie in **16**, wie die NMR-Aufnahme des Gemisches der drei Produkte zeigt.

4.2.1 Zum Bildungsmechanismus von **16**

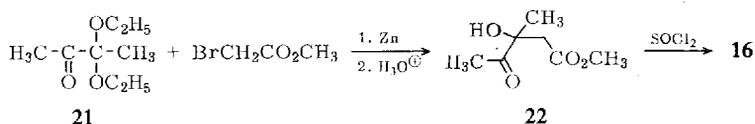
Obwohl detaillierte Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus fehlen, legen experimentelle Befunde sowie Literaturbeispiele folgenden Reaktionsweg nahe:



Die Reaktion wird durch den Abgang des Ringchlors als Anion und Bildung des Cyclopropenyl-Kations **10** eingeleitet, denn die Reaktion findet nur in Gegenwart von Protonen statt. Ist wasserfreies Hydrogencarbonat zugegen, bleibt **2** bei Raumtemperatur in Methanol völlig unverändert. Reaktion der Säurechloridgruppe zum Methylester, nucleophile Substitution des Kations durch CH_3O^- (oder umgekehrte Reihenfolge) sowie anschließende saure Spaltung des Allyläthers führen zu einem Cyclopropenol, welches in bekannter Weise zum *cis*- β -Acyl-acrylester **17a** öffnet.

Dieser Ester wird in Methanol/Salzsäure offenbar direkt in seinen Pseudoester **16** umgelagert, ohne daß die Stufe der freien Säure **19** bzw. deren Pseudoform **20** durchlaufen wird. Für die letztere Annahme sprechen folgende experimentelle Hinweise. Bei der Behandlung von **16** in Dioxan mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin/wäßr. HClO₄ bildet sich das 2,4-Dinitro-phenylhydrazone des Esters **17a** und nicht das der freien Säure **19**. Offenbar wird dabei die Reaktionssequenz von **16** nach **17a** zurück durchlaufen. Unter gleichen Bedingungen ergibt die Verbindung **2** das 2,4-Dinitro-phenylhydrazone der freien Säure **19**. Letzteres läßt sich durch Veresterung mit Diazomethan in das Phenylhydrazone des Esters **17a** überführen.

Eine unabhängige Synthese von **16** gelingt auf folgendem Wege:

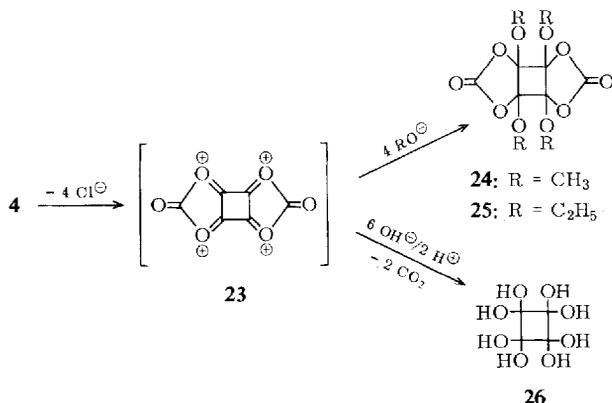


Reformatsky-Reaktion von 3,3-Diäthoxy-butanon-(2)²³⁾ (**21**) mit Bromessigsäuremethylester führt zum Oxopentansäure-methylester **22**, der bei Behandlung mit Thionylchlorid direkt zum Pseudoester **16** als Hauptprodukt reagiert. Es muß also unter wasserfreien Bedingungen in Gegenwart von Protonen eine entsprechende Umlagerung des intermediär gebildeten **17a** zu **16** stattgefunden haben.

Die alternative Erklärung für die Bildung von **16** aus **2** über die freie Ketosäure **19** bzw. deren Pseudoform **20** durch Verätherung mit Methanol/HCl nach Beispielen von *Roberts, Kline* und *Simmons*²²⁾ ist zwar nicht auszuschließen, erscheint aber aus den geschilderten Befunden weniger wahrscheinlich.

5. C₄-Cyclodimere von DCVC

Die bei der Photoreaktion von DCVC mit Butin-(2) nur als Nebenprodukte auftretenden Dimeren **4** und **5** lassen sich, wie wir kürzlich berichteten³⁾, bei Bestrahlung ca. 8 m acetonischer Lösungen von DCVC präparativ gewinnen. Die in der vorläufigen Zuschrift³⁾ nicht angegebenen Vorschriften zur Darstellung der Verbindungen **24**–**26** werden im experimentellen Teil beschrieben, da sie wesentlich zur Stützung der Vierringstruktur der Dimeren **4** und **5** beitragen.



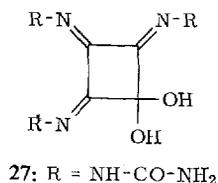
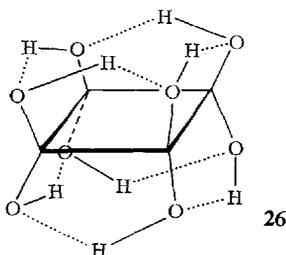
²³⁾ D. A. Harris, J. chem. Soc. [London] 1950, 2247.

Wie erwähnt, verläuft die Alkoholyse des Dimeren **4** in absolutem Methanol bzw. Äthanol ohne die unter diesen Bedingungen normalerweise beobachtete Öffnung des Dioxolan-Ringes zu den Tetraalkoxyderivaten **24** bzw. **25**, was uns zur Annahme des Kations **23** als Zwischenstufe veranlaßte.

Inzwischen machten *Boelema, Engberts* und *Strating*²⁴⁾ ähnliche Beobachtungen am Tetrachloräthylencarbonat, das mit Alkoholen ebenfalls unter Erhalt des Dioxolan-Ringes zu 2,2-Dichlor-1,1-dialkoxy-äthylencarbonaten reagiert.

5.1 Derivate des tetrameren Kohlenmonoxids

Die erschöpfende Hydrolyse von **4**, **5**, **24** und **25** führt schließlich zu dem von *West, Niu* und *Ito*²⁵⁾ auf anderem Wege hergestellten Octahydroxycyclobutan (**26**):



26 ist eine farblose Substanz, die aufgrund der Lage der OH-Streckfrequenz im IR bei 3360/cm und wegen des scharfen Singulets im NMR bei τ 4.02 durch intramolekulare Wasserstoffbrücken stabilisiert ist. Das Fehlen der CO-Streckschwingung im IR zeigt weiterhin, daß die Verbindung nicht im Gleichgewicht mit carbonylhaltigen Spezies steht. Formal stellt **26** das Tetrahydrat des unbekanntem tetrameren Kohlenoxids C₄O₄ dar.

Pentamere und hexamere Verbindungen des Kohlenoxids, C₅O₅ (Trichinoyl) und C₆O₆ (Leukonsäure), sind ebenfalls als Hydrate beschrieben; Trichinoyl als Octahydrat²⁶⁾, Leukonsäure als Tetrahydrat²⁷⁾.

Während die Verbindungen **4**, **5**, **24** · **26** mit Semicarbazidhydrochlorid ein identisches Cyclobutanetraon-tris-semicarbazon-monohydrat (**27**) ergeben, verläuft die Reaktion der Verbindungen mit Phenylhydrazin bzw. dessen 2,4-Dinitroderivat überraschend anders. Es entsteht jeweils ein tiefviolett bis schwarzes Gemisch zweier Produkte, deren Strukturen noch nicht restlos geklärt werden konnten. Das in der Festsubstanz schwach nachweisbare ESR-Signal hat im Vergleich zu Diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) eine zu geringe Intensität, als daß nennenswerte Mengen eines Radikals vom Semidion-Typ²⁸⁾ vorhanden sein könnten. Die Elementarzusammensetzung und IR-Spektren der Produkte lassen einerseits vermuten, daß die Farbe durch

²⁴⁾ E. Boelema, J. B. F. N. Engberts und J. Strating, *Synthesis* **11**, 581 (1970).

²⁵⁾ R. West, H. Y. Niu und M. Ito, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 2584 (1963).

²⁶⁾ F. Bergel, *Chem. Ber.* **62**, 490 (1929).

²⁷⁾ B. Homolka, *Chem. Ber.* **55**, 1310 (1922).

²⁸⁾ E. Müller, F. Günter, K. Scheffler, P. Ziemek und A. Rieker, *Liebigs Ann. Chem.* **688**, 134 (1964); G. A. Russell, G. R. Underwood und D. C. Lini, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 6636 (1967).

chinhydronähnliche Strukturen verursacht wird. Andererseits können Cyclobutendiylium-Kationen, wie sie *Sprenger* und *Ziegenbein*²⁹⁾ beschrieben, nicht ausgeschlossen werden, da die extrem schwere Löslichkeit der beiden Gemische die Aufnahme von UV- und NMR-Spektren unmöglich machte.

B) Zum Reaktionsmechanismus

1. Multiplettzustand und Sensibilisierung von DCVC

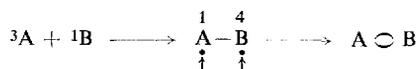
In Übereinstimmung mit den Erfahrungen an olefinischen Partnern^{1, 2, 3, 4)} ist zu schließen, daß die Photoreaktion von DCVC mit Butin-(2) ebenfalls aus einem DCVC-Triplett-Zustand heraus verläuft, da ohne Sensibilisator kein nennenswerter Umsatz erfolgt. Grundsätzlich ist auch eine Übertragung von Triplett-Energie auf das Butin-(2) nicht auszuschließen. Die Triplett-Energie von Acetylen³⁰⁾ liegt bei 92 kcal/Mol, Substituenten an der Mehrfachbindung senken die Triplett-Energie gewöhnlich um einen geringen Betrag, so daß für Butin-(2) ein Wert von ca. 90 kcal/Mol plausibel erscheint. Die Energieübertragung von angeregten Sensibilisatoren auf Butin-(2) wäre somit als endothermer Prozess unwahrscheinlich³¹⁾.

Über Quantenausbeuten liegen folgende orientierende Befunde vor. Die relativen Wirkungen der verwendeten Sensibilisatoren Aceton, Acetophenon und Benzophenon sind unter Berücksichtigung des unterschiedlichen Strahlungsflusses der Lampe für die jeweiligen Absorptionsbereiche unter vergleichbaren Bedingungen bei Buten-(2) als Partner anders als bei Butin-(2). Während bei Butin-(2) die relativen Wirkungen der drei Sensibilisatoren vergleichbar sind, sind Aceton und Acetophenon im Falle des Olefins um den Faktor 10–15 besser als das Benzophenon. Weiterhin ist die in vergleichbarer Zeit entstehende Gesamtproduktmenge für denselben Sensibilisator beim Buten-(2) um den Faktor acht größer als beim Butin-(2).

2. Zur Frage des sterischen Verlaufes der Cycloaddition von ³(DCVC) an Butin-(2)

Es ist zu erwarten, daß der Bildung von **1** aus ³(DCVC)-Butin-(2) aus Gründen der Spinnerhaltung zunächst die Bildung eines Vinyl-1.4-Biradikals vorausgeht.

Anders als die Symmetrie ist allerdings das Gesamtspinmoment eines quantenmechanischen Systems nur dann eine Erhaltungsgröße, wenn Kopplungseffekte mit den Bahnmomenten der Elektronen vernachlässigt werden können. In diesem Falle kommutieren die Spinoperatoren mit dem Hamilton-Operator des Systems, und die Übergangsmomente für den Spinsystemwechsel, z. B. $S_1 \rightarrow T_1$, sind null³²⁾. Die Existenz solcher Effekte oder die räumliche Trennung der Elektronenspins bei Reaktionen mit einer Singulett-Spezies unter Bildung eines 1.4-Biradikals erleichtern dagegen die Spinumkehr³³⁾. Entlang der Reaktionskoordinate:



²⁹⁾ H.-E. *Sprenger* und W. *Ziegenbein*, *Angew. Chem.* **79**, 581 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 553 (1967).

³⁰⁾ R. E. *Rebber* und P. *Ausloos*, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 5569 (1965).

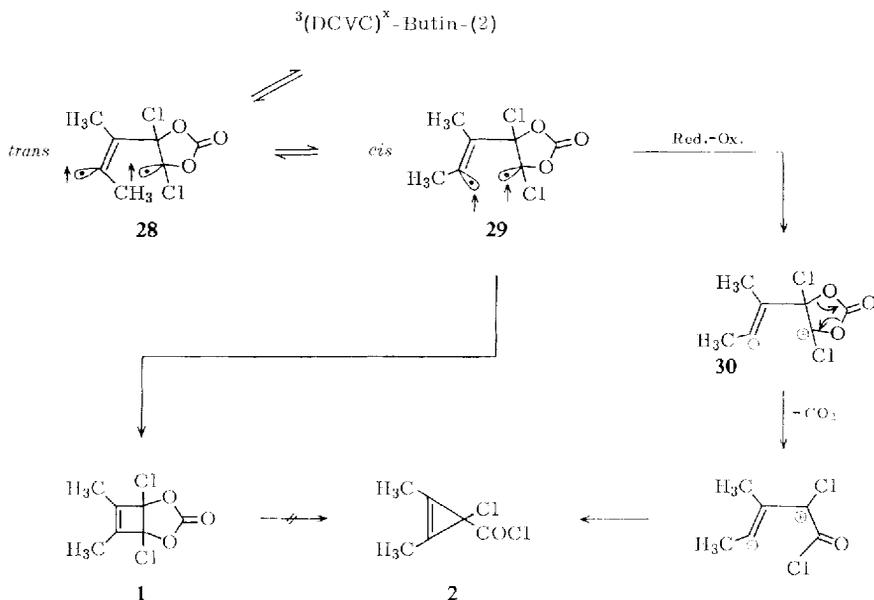
³¹⁾ Zur Frage der Triplett-Energie von DCVC siehe Dissertation H. *Leismann*, Technische Hochschule Aachen 1971.

³²⁾ W. *Kauzmann*, *Quantum Chemistry*, Academic Press Inc. Publishers, New York 1957.

³³⁾ N. J. *Turro*, *J. chem. Ed.* **46**, 2 (1969).

nimmt die Strenge der Spinnerhaltung stetig ab und damit auch die Lebensdauer der intermediären Spezies. Dies ist letztlich der Grund, weshalb und mit welcher Selektivität (2+2)-Cycloadditionen unter Beteiligung triplettangerer Moleküle überhaupt zum Erfolg führen.

Die Stereochemie des entstehenden Vinyl-Radikals scheint einerseits verantwortlich zu sein für die um den Faktor acht geringere Quantenausbeute an Cycloaddukt, verglichen mit olefinischen Partnern, und andererseits für die Bildung des Nebenproduktes **2**:



Nach Sargent et al.³⁴⁾ erfolgt die Addition eines Radikals an ein Alkin stereospezifisch *trans*. Das primär gebildete *trans*-Biradikal steht im temperaturabhängigen Gleichgewicht mit der *cis*-Form, so daß beide stereoisomeren Additionsprodukte isolierbar sind³⁵⁻³⁸⁾. Für die dafür notwendige Aktivierungsenergie gibt es unterschiedliche Angaben, die von 2 kcal/Mol³⁹⁾ über 10 kcal/Mol³⁵⁾ bis 17 kcal/Mol⁴⁰⁾ reichen.

Das im vorliegenden Fall entstehende *trans*-Biradikal **28** hätte demnach eine für den Ringschluß ungünstige Konformation, die es entweder durch Isomerisierung zur *cis*-Form **29** oder durch Zerfall in die Edukte ändern muß, wobei die Anregungsenergie als Wärme an die Umgebung abgegeben wird. In Abhängigkeit von sterischen und energetischen Faktoren wird das eine oder das andere bevorzugt stattfinden, so daß die allgemein schlechte Quantenausbeute bei der (2 + 2)-Cycloaddition an den acetylenischen Partner verständlich wird.

³⁴⁾ C. D. Sargent und M. W. Browne, J. Amer. chem. Soc. **89**, 2788 (1967).

³⁵⁾ J. A. Kampmeier und G. Chen, J. Amer. chem. Soc. **87**, 2608 (1965).

³⁶⁾ P. S. Skell und R. G. Allen, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5997 (1958).

³⁷⁾ A. A. Oswald, K. Griesbaum, B. E. Hudson jr. und J. M. Bregman, J. Amer. chem. Soc. **86**, 2877 (1964).

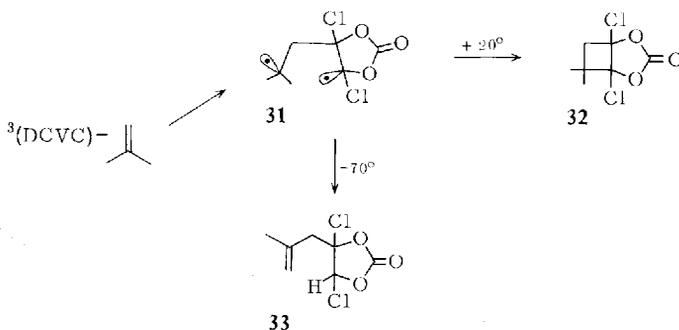
³⁸⁾ L. A. Singer und N. P. Kong, J. Amer. chem. Soc. **89**, 5251 (1967).

³⁹⁾ R. W. Fessenden und R. H. Schuler, J. chem. Physics **39**, 2147 (1963).

⁴⁰⁾ P. S. Skell und R. G. Allen, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1559 (1964).

2.1 Sterischer Verlauf der Cycloaddition von ³(DCVC) an Isobutylen⁴¹⁾

Korrespondierende Befunde lassen sich bei olefinischen Partnern, z. B. Isobutylen, nachweisen:



Analog erfolgt die Addition von ³(DCVC) an die C=C-Doppelbindung offenbar zunächst *trans* unter Bildung des 1,4-Biradikals **31**, das dann durch Rotation oder Inversion zum Cycloaddukt **32** schließt. Bei ca. 20° erfolgt ausschließlich Bildung dieses Derivates mit hoher Quantenausbeute, woraus geschlossen werden darf, daß die Rückspaltung in die Edukte in diesem Fall gering ist. Bei -70° dagegen läßt sich neben **32** die Verbindung **33** isolieren. Durch Unterschreitung der Rotations- bzw. Inversionsbarriere ist offenbar der Ringschluß erschwert, und die Stabilisierung des Biradikals erfolgt durch H-Abstraktion aus der benachbarten Methylgruppe unter Bildung von **33**.

3. Lösungsmittel- und Temperaturabhängigkeit der Reaktion mit Butin-(2)

Wie die folgenden experimentellen Befunde zeigen, hat das *cis*-Vinyl-1,4-Biradikal **29** außer dem Ringschluß zu **1** noch eine weitere Möglichkeit zur Reaktion, die unmittelbar mit der Bildung des Cyclopropenderivates **2** zusammenhängt: die durch intramolekularen Elektronentransfer entstehende bipolare Zwischenstufe **30** mit einem Vinyl-Anion-Teil schließt nach Decarboxylierung direkt zu **2**.

Vinyl-Anionen sind isoelektronisch mit Iminen⁴²⁾ und besitzen laut Literatur relativ hohe Stabilität. So konnten *Levin et al.*⁴³⁾ das Vinyl-Anion aus dem Diphenylacetylen als Alkalisalz isolieren. Darüber hinaus berichten *Hunter und Cram*⁴⁴⁾, *Huang und Lessard*⁴⁵⁾ sowie *Hoff et al.*⁴⁶⁾ über erstaunlich hohe Konfigurationsstabilitäten von Vinyl-Anionen, die sie bei Substitutionsreaktionen und Isomerisierungen an Alkenen beobachteten. *Miller und Lee*⁴⁷⁾ fanden, daß die Aktivierungsenergie für die Isomerisierung von 1,2-Dihalogen-vinyl-Anionen im Bereich von 25–35 kcal/Mol liegt.

Wenn die Reaktion in der angegebenen Weise abläuft, sollte die Produktbildung von der Polarität des Lösungsmittels und der Temperatur abhängig sein.

41) Auszug aus der Dissertation *W. Droste*, Univ. Bonn 1969.

42) *D. Y. Curtin und J. W. Hausser*, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 3474 (1961).

43) *G. Levin, J. Jagur-Grodzinski und M. Szwarc*, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 2268 (1969).

44) *D. H. Hunter und D. J. Cram*, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 5765 (1966).

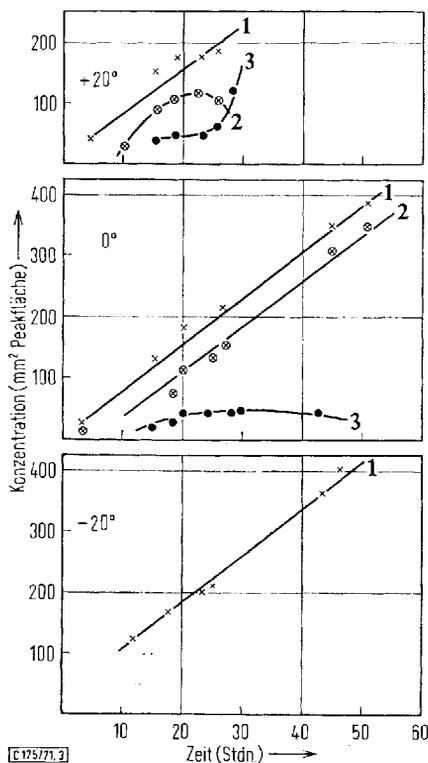
45) *S. J. Huang und M. V. Lessard*, *J. org. Chemistry* **35**, 1204 (1970).

46) *M. C. Hoff, K. W. Greenlee und C. E. Boord*, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 3329 (1951).

47) *S. I. Miller und W. G. Lee*, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 6316 (1959).

3.1 Lösungsmittelabhängigkeit

Die Anteile von **1** und **2** im Reaktionsgemisch unterliegen einer deutlichen, zueinander komplementären Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels. In unpolaren Lösungsmitteln, wie Cyclohexan oder Dioxan (Benzophenon als Sensibilisator) fehlen die Dreiringe **2** und **3** vollständig, und die Menge an **1** ist im Vergleich zu polaren Lösungsmitteln um den Faktor zwei erhöht. In polaren Lösungsmitteln wie Aceton oder Acetonitril (Benzophenon als Sensibilisator) ist die Menge an **1** verringert, dafür treten jetzt aber **2** und **3** auf, da offenbar die bipolare Zwischenstufe **30** ausreichend solvatisiert werden kann. Reines Aceton fungiert also im vorliegenden Fall nicht nur als Sensibilisator, sondern beeinflusst durch seine Polarität das Reaktionsgeschehen entscheidend. Die Entstehung von **2** aus dem Biradikal **29** über die bipolare Zwischenstufe **30** wird weiterhin durch die Tatsache gestützt, daß bei Bestrahlung von reinem **1** in Aceton **2** nicht gebildet wird. Außerdem ist die Entstehung von **2** aus **1** auf thermischem Wege unter den Reaktionsbedingungen ausgeschlossen. Allerdings läßt sich beim Erhitzen von **1** im eingeschmolzenen Rohr auf 160° neben einer Reihe von unbekanntenen Produkten **2** gaschromatographisch nachweisen. Dieses Ergebnis



Abbild. 3. Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Konzentration von **1**, **2** und **3** (6 Ft. 10 PR UCCW-982, Chromosorb WAW/DMCS 80–100 M, 150°)

erinnert an das ES-massenspektrometrische Verhalten von **1** (siehe Abbild. 1). **3** entsteht aus **2** unter Reaktionsbedingungen durch HCl-Anlagerung an das intermediär entstehende Kation **10**.

3.2 Temperaturabhängigkeit

Durch die Temperaturabhängigkeit der Produktzusammensetzung läßt sich die Existenz einer Aktivierungsschwelle zwischen **29** und **30** qualitativ nachweisen (Abbild. 3).

Die aceton-sensibilisierte Reaktion zwischen DCVC und Butin-(2) führt unabhängig von der Reaktionstemperatur ($+20^{\circ}$ bis -20°) zu annähernd gleichen relativen Raum-Zeit-Ausbeuten an Cycloaddukt **1**. In erster Näherung ist die Menge an **1** linear von der eingestrahlten Quantenmenge abhängig. Die Cyclopropane **2** und **3** werden nach ca. 10 Stdn. Bestrahlungszeit nachweisbar, und zwar entsteht **3** auf Kosten von **2** in dem Maße, wie die Konzentration an HCl in der Lösung zunimmt. Bei 0° findet die Bildung von **3** aus **2** wegen geringerer HCl-Bildung nur in untergeordnetem Maße statt, so daß die Produktbildung **1** und **2** parallel verläuft.

Bei -20° findet man neben den Dimeren **4** und **5** nur noch **1** im Reaktionsgemisch, offenbar ist nunmehr die Aktivierungsschwelle zur bipolaren Zwischenstufe **30** auch in Aceton unterschritten.

Die Arbeit wurde mit Mitteln des *Landesamtes für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* durchgeführt, dem an dieser Stelle für die großzügige Förderung gedankt sei. Herrn Prof. Dr. G. Maier, Marburg, und Herrn Dr. W. Hartmann, Farbenfabriken Bayer AG, Werk Uerdingen, danken wir für anregende Diskussionen.

Beschreibung der Versuche

Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Zur Dünnschichtchromatographie wurde Kieselgel G der Firma Merck verwendet; die Anfärbung erfolgte mit Jod. Gaschromatogramme wurden mit dem Gerät 5750 B der Firma Hewlett-Packard aufgenommen. Folgende Säulenfüllungen wurden verwendet:

a) 6 Ft. 10 PR UCCW-982, Chromosorb WAW/DMCS (80–100 M),

b) 6 Ft. 10 P Apiezon-L-Chromosorb WAW/DMCS (80–100 M).

NMR-Aufnahmen wurden auf den inneren Standard TMS, $\tau = 10$, bezogen.

Die Aufnahmen der Spektren erfolgten mit folgenden Geräten:

IR: Leitz-Spektralphotometer; Raman: PHO Coderg, Institut für Spektroskopie, Dortmund; UV: Varian Cary 14; NMR: Varian T 60; ESR: Varian 4500–10 A; MS: A. E. I. Massenspektrometer MS-9 und Spektrometer CH-4, Atlas MAT GmbH, Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, Feldionisationsmassenspektrometer des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Bonn. Die Photoreaktionen bei Normaltemperatur wurden in einer Tauchschichtapparatur mit Pyrex-Kühlfinger der Firma Mangels, Roisdorf/Bonn, Tieftemperaturbestrahlungen unter Verwendung eines speziellen Gefäßes derselben Firma in einem Ultra-Kryomaten K 90 SW der Firma Meßgeräte-Werk, Lauda, ausgeführt. Als Lichtquellen dienten Hochdruck-Quecksilber-Dampfstrahler HPK 125 der Firma Philips.

3a,5a-Dichlor-2-oxo-4,5-dimethyl-3a,5a-dihydro-cyclobuta[d]-1,3-dioxol [*3,4-Dichlor-3,4-carbonyldioxy-1,2-dimethyl-cyclobuten-(1)*] (**1**): 20 g *Dichlorvinylencarbonat* (DCVC) werden mit 20 ccm *Butin-(2)* in ca. 70 ccm absol. Cyclohexan und ca. 1.5 g *Benzophenon* als Sensibilisator 70 Stdn. bestrahlt. Der Kühlfinger muß von Zeit zu Zeit gereinigt werden. Nach Abbruch der Bestrahlung wird im Rotavapor eingeeengt und der Rückstand, 25 g gelbe Flüssigkeit, einer Feindestillation i. Hochvak. an einer kurzen, mit Raschig-Ringen gefüllten Kolonne unterworfen. Bei 50–60°/0.1 Torr destilliert eine Fraktion mit etwa 60% Produkt über. Durch eine weitere Destillation dieser Fraktion wird eine größere Anreicherung erzielt. Nach mehrstdg. Stehenlassen in der Tiefkühltruhe (–20°) kristallisiert das Cycloaddukt aus. Die Kristalle werden abgesaugt und auf dem Filter mit Petroläther (40–80°) gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man ein analysenreines Produkt vom Schmp. 70°. Die Substanz läßt sich i. Wasserstrahlvak. leicht sublimieren. Ausb. ca. 2 g (8%, bezogen auf eingesetztes DCVC).

IR (CCl₄): 1665 C=C, 1830/cm C=O. — NMR (CCl₄): τ 8.12 S. — MG (MS): 208/209/210 (FI-Methode), 164 (M – CO₂) (ES-Methode).

C₇H₆Cl₂O₃ (209.0) Ber. C 40.25 H 2.89 Cl 33.93 Gef. C 40.38 H 2.86 Cl 34.05

1-Chlor-2,3-dimethyl-cyclopropen-(2)-carbonsäure-(1)-chlorid (**2**): 20 g DCVC werden mit 30 ccm *Butin-(2)* in 120 ccm absol. Aceton 60 Stdn. bei 0° bestrahlt. Verwendet wird eine speziell für Tieftemperaturbestrahlungen konstruierte Apparatur mit Rührer und Innenthermometer, die in einem Kryomaten auf die gewünschte Reaktionstemperatur gekühlt wird. Nach Einengen der Bestrahlungslösung im Rotavapor bei Normaltemp. wird i. Hochvak. unter Verwendung einer Kurzwegdestillationsapparatur mit herausnehmbarem Kühlfinger, der mit Eiswasser gekühlt wird, destilliert. Zunächst werden bei einer Heizbadtemp. von ca. 30° restliche Anteile von Aceton und DCVC langsam abdestilliert. Nach Steigerung der Ölbadtemp. auf etwa 50° destilliert das Produkt bei Sdp._{0.3} 30° über und schlägt sich fest am Kühlfinger nieder. Die farblosen Kristalle werden von Zeit zu Zeit nach Herausnehmen des Kühlfingers abgekratzt und zwischen Filterpapier trockengepreßt. Das Produkt wird *sofort* gut verschlossen in Trockeneis gelagert. Ausb. ca. 3 g (9%, bezogen auf eingesetztes DCVC). Schmp. 55°.

IR (CCl₄): 645, 685 C–Cl, 1790/cm C=O; Raman: 1900/cm C=C. — UV (n-Hexan): 245 nm ($\epsilon = 652$), 350 (0.3). — MG (MS): 164/165/166 (FI-Methode), 164 (ES-Methode). — NMR (CCl₄): τ 7.79 S (60 und 90 MHz).

C₆H₆Cl₂O (165.0) Ber. C 43.75 H 3.67 Gef. C 43.49 H 3.54

2,3-Dichlor-2,3-dimethyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-chlorid (**3**): 20 g DCVC werden in der für die Darstellung von **1** beschriebenen Weise in 70 ccm Aceton mit 20 ccm *Butin-(2)* mindestens 100 Stdn. bestrahlt. Nach Einengen der Bestrahlungslösung im Rotavapor wird i. Hochvak. destilliert. Zunächst werden bei einer Heizbadtemp. von etwa 30° restliche Anteile von Aceton und DCVC langsam abdestilliert. Bei etwa 50° destilliert bei Sdp._{0.3} 35° eine an **3** stark angereicherte Fraktion über, die durch eine zweite Destillation bis auf etwa 90% angereichert wird. Die noch enthaltene Verunreinigung besteht aus **2**, das durch Ausfrieren in der Tiefkühltruhe (–20°) entfernt werden muß. **3** ist eine äußerst hydrolysenempfindliche schwach gelbliche Flüssigkeit und muß daher gut verschlossen im Eisschrank aufbewahrt werden. Ausb. 4.0 g (15%, bezogen auf eingesetztes DCVC). Sdp.₁₃ 75°; n_D^{20} 1.4885.

IR (kapillar): 588, 607, 680 C–Cl, 1790 C=O, 3060/cm Ring-C–H. — UV (n-Hexan): 242 nm ($\epsilon = 456$). — MG (MS): 165/166/167 (M – Cl) (ES-Methode). — NMR (kapillar): τ 7.2 (1H) S, 8.03 (3H) S, 8.07 (3H) S.

C₆H₇Cl₃O (201.5) Ber. C 35.76 H 3.52 Gef. C 35.99 H 3.45

Dimerisierung von DCVC zu anti- (4) und syn-3a.3b.6a.6b-Tetrachlor-2.5-dioxo-perhydrocyclobuta[1.2-d:3.4-d']bis[1.3]dioxol (5): 70 g DCVC werden in etwa 50 ccm absol. Aceton bestrahlt. Nach etwa 3 Tagen sind 1.3 g des Dimeren **4** ausgefallen. Das Produkt wird abgesaugt und auf dem Filter mit Petroläther (40–80°) gewaschen. Die Mutterlauge wird weiterbestrahlt, bis nach etwa 7 Tagen keine Ausfällung mehr erscheint. Insgesamt werden auf diese Weise 8.6 g des Dimeren **4** gewonnen. Nach Umkristallisation aus Petroläther (80–100°) erhält man analysenreine, farblose Kristalle vom Schmp. 155°. Erscheint während der Bestrahlung keine Ausfällung, wird die Reaktionslösung im Rotavapor ohne Heizung eingeeengt. Dabei kristallisiert **4** langsam aus und kann in der oben beschriebenen Weise isoliert werden.

Zur Gewinnung des Dimeren **5** wird die Mutterlauge zunächst durch Abkühlung in der Tiefkühltruhe (–20°) und Absaugen des auskristallisierenden Dimeren **4** weiter an **5** angereichert. Das dunkelrote, restliche Öl wird i. Hochvak. destilliert, wobei etwa 50 g unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden. Bei Sdp._{3,5} 110° destilliert ein violettes Öl über, welches in der Vorlage erstarrt (6 g). Das an **5** etwa 80prozent. Produkt wird aus wenig Petroläther (80–100°) dreimal umkristallisiert, wobei **5** in farblosen Kristallen vom Schmp. 97° erhalten wird.

Dimeres 4: Ausb. 8.6 g (13%, bezogen auf eingesetztes DCVC), Schmp. 155° (Petroläther 80–100°). — IR (KBr): 1840 C=O, 1870/cm C=O.

C₆Cl₄O₆ (309.9) Ber. C 23.26 Cl 45.75

4 Gef. C 23.76 Cl 45.58

5 Gef. C 23.16 Cl 45.80

Dimeres 5: Ausb. 5 g (8%, bezogen auf eingesetztes DCVC), Schmp. 97° (Petroläther 80–100°). — IR (KBr): 1840 C=O, 1870/cm C=O.

4.4-Dimethoxy-1.2-dimethyl-cyclobuten-(1)-on-(3) (6): 3.0 g **1** werden bei Raumtemp. in eine stark gerührte Aufschlämmung von 5 g Natriumhydrogencarbonat in 30 ccm absol. Methanol eingetragen. Unter starkem Rühren wird 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Eindampfen im Rotavapor wird der Rückstand mit heißem, absol. Äther ausgekocht. Nach Abdampfen des Äthers wird i. Wasserstrahlvak. destilliert. Ausb. 1.4 g (70%). Sdp.₁₃ 91°; n_D²⁰ 1.4581.

IR (CCl₄): 1630 C=C, 1755/cm C=O. — UV (n-Hexan): 330 nm (ε = 23). — NMR (CCl₄): τ 6.50 (6H) S, 7.83 (3H) Q, 8.25 (3H) Q.

C₈H₁₂O₃ (156.2) Ber. C 61.52 H 7.75 Gef. C 61.21 H 7.56

Dimethylcyclobutendion (7): Zu 5.3 g **1** in ca. 20 ccm absol. Aceton werden unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß etwa 30 ccm absol. Methanol getropft. Nach 3stdg. Kochen unter Rückfluß ist die Methanolyse beendet. Nach Eindampfen i. Vak. wird der Rückstand destilliert. Bei Sdp.₁₀ 105° destilliert das gelbrote Dion über. Als Vorfraktion wird Dimethylcarbonat bei 30° abgefangen. Im Eisschrank erfolgt Kristallisation des Dions zu schwachgelben Kristallen. Ausb. 2.6 g (93%), Schmp. 25°.

IR (CCl₄): 1605 C=C, 1750, 1770, 1810/cm C=O. — NMR: τ 7.70 (CCl₄) S, 8.42 (kapillar) S.

C₆H₆O₂ (110.1) Ber. C 65.44 H 5.49 Gef. C 65.72 H 5.82

Dimethylcyclobutendion-mono-[2.4-dinitro-phenylhydrazon]: Eine Lösung des Dions **7** in Dioxan wird zu einer HClO₄-sauren Lösung von 2.4-Dinitro-phenylhydrazin gegeben. Das ausgefallene Hydrazon wird abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 202° (Zers.) (Lit. 7): 205–208°, Zers.).

IR (KBr): 1680 C=C, 1760/cm C=O.

C₁₂H₁₀N₄O₅ (290.2) Ber. C 49.65 H 3.47 N 19.30 Gef. C 49.21 H 3.66 N 19.13

2.3-Dichlor-2.3-dimethyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) (11): 1.7 g **2** werden in 15 ccm Aceton unter Rühren durch Zutropfen von Aceton/Wasser hydrolysiert. Die Reaktionslösung erwärmt sich stark. Nach beendeter Zugabe wird noch 3 Stdn. auf 70° erwärmt und danach das Aceton im Rotavapor abgezogen. Aus dem wäßrigen Rückstand kristallisiert die Säure in langen Nadeln aus. Umkristallisation aus Wasser ergibt ein analysenreines Produkt. Ausb. 1 g (ca. 55%).

Die Hydrolyse von 8.2 g **3** erfolgt analog und ergibt ein identisches Produkt. Ausb. 4.2 g (56%). Schmp. 106°.

IR (KBr): 604 C—Cl, 1715 C=O, 2500—3500/cm OH. — NMR (CCl₄): τ 0.67 (1H) S, 7.85 (1H) S, 8.01 (3H) S, 8.05 (3H) S.

C₆H₈Cl₂O₂ (183.0) Ber. C 39.40 H 4.38 Cl 38.75 Gef. C 39.70 H 4.32 Cl 38.89

2.3-Dichlor-2.3-dimethyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-methylester (12): 2.5 g **11** werden in 50 ccm absol. Äther unter Rühren mit soviel äther. Diazomethan-Lösung versetzt, bis keine Entfärbung mehr erfolgt. Nach Einengen im Rotavapor wird der Rückstand i. Wasserstrahlvak. destilliert. Bei Sdp.₁₈ 75° destilliert der Methylester als farblose, angenehm riechende Flüssigkeit über. Ausb. 2.6 g (93%). Das Methanolyseprodukt von **3** ist identisch mit dem hier beschriebenen Ester. Beide Produkte weisen gaschromatographisch (Chromosorb WAW/DMCS, 120°) die *cis-trans*-Isomeren im Verhältnis von etwa 1:10 auf. n_D^{20} 1.4700.

IR (kapillar): 1740/cm C=O. — NMR (CCl₄): τ 6.3 (3H) S, 7.89 (1H) S, 8.02 (3H) S, 8.05 (3H) S.

C₇H₁₀Cl₂O₂ (197.1) Ber. C 42.62 H 5.13 Cl 36.10 Gef. C 42.70 H 5.18 Cl 35.60

1-Chlor-2.3-dibrom-2.3-dimethyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-chlorid (13): Zu 0.7 g **2** in 10 ccm absol. Tetrachlorkohlenstoff wird die äquivalente Menge Brom in CCl₄-Lösung getropft. Es tritt langsame Entfärbung ein. Nach etwa 5stdg. Rühren bei Raumtemp. ist die Reaktion beendet. Es wird i. Vak. eingengt und der Rückstand i. Hochvak. destilliert. Ausb. 1 g (ca. 71%). Sdp._{0.4} 60°; n_D^{20} 1.5456.

IR (CCl₄): 665, 680 C—Cl, 1780/cm C=O. — NMR (CCl₄): τ 7.84 (3H) S, 7.93 (3H) S.

C₆H₆Br₂Cl₂O (324.9) Ber. C 21.25 H 1.85 Br 49.10 Cl 21.80

Gef. C 21.37 H 1.87 Br 49.26 Cl 21.81

1-Chlor-2.3-dibrom-2.3-dimethyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) (14): 1.0 g **13** wird in 5 ccm Aceton durch Zutropfen von ca. 10 ccm Wasser hydrolysiert. Die Lösung erwärmt sich schwach und reagiert sauer. Nach 2stdg. Kochen ist die Reaktion beendet. Es wird im Rotavapor eingengt, wobei die Säure auskristallisiert. Aus Wasser Ausb. 0.5 g (ca. 53%), Schmp. 152°.

IR (KBr): 1720 C=O, 2500—3500/cm OH. — NMR (CDCl₃): τ 0.09 (1H) S, 7.77 (3H) S, 7.88 (3H) S.

C₆H₇Br₂ClO₂ (306.3) Ber. C 23.65 H 2.33 Br 52.18 Cl 11.65

Gef. C 24.24 H 2.63 Br 52.44 Cl 11.72

1-Chlor-2.3-dibrom-2.3-dimethyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-methylester (15): 150 mg **14** werden in etwa 20 ccm absol. Äther mit äther. Diazomethan-Lösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Nach Abfiltrieren und Eindampfen i. Vak. erhält man den farblosen kristallinen Ester. Ausb. 120 mg (78%), Schmp. 72.5°.

IR (CCl₄): 1745/cm C=O. — NMR (CCl₄): τ 6.12 (3H) S, 7.79 (3H) S, 7.88 (3H) S.

C₇H₉Br₂ClO₂ (320.4) Ber. C 26.3 H 2.82 Br 49.89 Cl 11.07

Gef. C 26.8 H 3.05 Br 49.78 Cl 10.91

4-Hydroxy-4-methoxy-3-methyl-penten-(2)-säure-lacton (**16**): 1.7 g **2** werden in etwa 25 ccm absol. Aceton unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß mit etwa 25 ccm absol. *Methanol* versetzt. Die Lösung erwärmt sich stark und wird nach Abklingen der Reaktion noch 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird der gelbe Rückstand destilliert. Bei Sdp.₂₂ 94° gehen 1.3 g einer gelben, angenehm riechenden Flüssigkeit über. Das Gaschromatogramm (Chromosorb WAW/DMCS, 130°) weist drei Substanzen im Verhältnis von etwa 3 : 5 : 20 auf.

Die Hauptkomponente, das *Lacton*, kristallisiert aus dem Gemisch nach einigen Tagen in der Tiefkühltruhe (-20°) aus. Nach Absaugen und Waschen mit Petroläther (40–80°) erhält man das farblose kristalline *Lacton* vom Schmp. 39°. Ausb. 0.9 g (ca. 66%).

Sowohl das Gemisch aus allen drei Komponenten als auch die einheitliche Festsubstanz ergeben die berechneten Analysenwerte.

Sdp.₂₂ (**16**, **17a**, **b**): 94°; Schmp. (**16**) 39°.

IR (kapillar) (**16**, **17a**, **b**): 1650 C=C, 1750 C=O-Hauptbande mit Vielzahl von Schultern zu beiden Seiten, 3090/cm =C-H; IR (CCl₄) (**16**): 1650 C=C, 1755 C=O mit Schulter bei 1810, 3090/cm =C-H. — NMR (CCl₄) (**16**, **17a**, **b**): τ 3.48 Q, 4.18 Q, 6.28 S, 6.92 S, 7.88 D, 8.00 D, 8.35 S, 8.50 S; NMR (CCl₄) (**16**): τ 4.18 (1H) Q, 6.92 (3H) S, 8.00 (3H) D, 8.50 (3H) S.

C₇H₁₀O₃ (142.2) Ber. C 59.14 H 7.09

Gef. C 59.41 H 7.32 (**16**, **17a**, **b**)

Gef. C 59.68 H 7.27 (**16**)

Synthese von 16: In einem 500-ccm-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler mit Trockenrohr und Tropftrichter werden 25 g *Zinkspäne* mit Jod aktiviert. Das heiße Zink wird mit einer Mischung von 5.6 g *Bromessigsäure-methylester* und 5.4 g *3,3-Diäthoxy-butanon-(2)* (**21**)²³ versetzt. Wenn die Reaktion angesprungen ist, wird eine Lösung von 50.4 g Ester und 49.1 g Diäthoxybutanon in 20 ccm trockenem Benzol unter Rühren so zugetropft, daß ein konstanter Rückfluß erhalten wird. Hört das Sieden auf, wird auf dem Ölbad (160°) erhitzt. Nachdem die Reaktionspartner zugetropft sind, wird weitere 2 Stdn. unter Rühren und Rückfluß gekocht.

Man läßt abkühlen und tropft unter kräftigem Rühren kalte, verd. Schwefelsäure zu, bis eine klare Lösung erhalten wird. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und zweimal mit Benzol extrahiert. Die Extrakte werden mit der organischen Phase vereinigt, zweimal mit Wasser gewaschen und i. Ölpumpenvak. destilliert. Das Destillat wird mit dem gleichen Volumen *Methanol* verdünnt, mit einem Überschuß an frisch dest. *Thionylchlorid* versetzt und 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel und noch vorhandenes *Thionylchlorid* werden im Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand i. Ölpumpenvak. destilliert. Sdp._{0.2} 35–36°. Die Hauptkomponente des Destillates ist gaschromatographisch (Chromosorb WAW/DMCS, 130°) mit **16** identisch. Das Gemisch zeigt IR-Banden und NMR-Signale, die mit denen des *Lactons* übereinstimmen.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon des 4-Oxo-3-methyl-penten-(2)-säure-methylesters (**17a**): Eine Lösung von **16** in Dioxan wird unter Umschütteln zu einer HClO₄-sauren, wäßrigen Lösung von *2,4-Dinitro-phenylhydrazin* gegeben. Nach Stehenlassen über Nacht wird die rote Fällung des *Hydrazons* abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert: gelbe, stark verfilzte Nadelchen. Sie sind nach IR, Schmp. und Dünnschichtchromatogramm identisch mit der durch Veresterung der entsprechenden Säure mit Diazomethan erhaltenen Verbindung (SiO₂-Platten, Laufmittel Äthanol oder Aceton). Schmp. 183° (Äthanol).

IR (KBr): 1710 C=O, 3300/cm NH.

C₁₃H₁₄N₄O₆ (322.3) Ber. C 48.45 H 4.38 N 17.39 Gef. C 48.51 H 4.45 N 17.49

2.4-Dinitro-phenylhydrazon der 4-Oxo-3-methyl-penten-(2)-säure (19): Eine Lösung von 2 in absol. Dioxan wird unter Umschütteln zu einer HClO_4 -sauren, wäßrigen Lösung von **2.4-Dinitro-phenylhydrazin** gegeben. Nach kurzer Zeit erscheint die rotorangefarbene Fällung des *Hydrazons*. Nach Absaugen wird aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 265° (Äthanol). IR (KBr): $1690 \text{ C}=\text{O}$, $2500\text{--}3000 \text{ OH}$, $3300/\text{cm NH}$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_6$ (308.2) Ber. C 46.76 H 3.92 N 18.18 Gef. C 46.63 H 3.85 N 17.96

Zur Überführung in den *Methylester* wird in Methanol aufgeschlämmt und mit äther. *Diazomethan*-Lösung versetzt. Nach Eindampfen wird der gelbe Rückstand aus Äthanol umkristallisiert.

3a.3b.6a.6b-Tetramethoxy-2.5-dioxo-perhydro-cyclobuta[1.2-d:3.4-d']bis[1.3]dioxol (24): 5.0 g des Dimeren **4** werden in ca. 50 ccm Aceton unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß mit etwa 50 ccm absol. *Methanol* versetzt. Nach kurzer Zeit erwärmt sich die Lösung leicht und reagiert sauer. Es wird noch etwa 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht und danach das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der feste farblose Rückstand wird aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 2.6 g (55%), Schmp. 200° .

IR (KBr): $1830/\text{cm C}=\text{O}$. — NMR (Aceton- d_6): τ 6.28 S.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_{10}$ (292.2) Ber. C 41.10 H 4.14 Gef. C 40.96 H 4.25

Mit *Wasser/HCl* läßt sich das Produkt glatt zu *Octahydroxycyclobutan (26)* hydrolysieren.

3a.3b.6a.6b-Tetraäthoxy-2.5-dioxo-perhydro-cyclobuta[1.2-d:3.4-d']bis[1.3]dioxol (25): 5 g des Dimeren **4** in ca. 50 ccm Aceton werden unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß mit etwa 50 ccm absol. *Äthanol* versetzt. Es wird 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und über Nacht bei Raumtemp. stehengelassen. Die deutlich saure Reaktionslösung wird im Rotavapor eingeeengt. Aus dem verbleibenden Öl kristallisiert das Produkt aus und wird nach Absaugen aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.5 g (27%). Schmp. 128° (Äthanol).

IR (KBr): $1810 \text{ C}=\text{O}$, Schulter bei $1855/\text{cm}$. — NMR (Aceton- d_6): τ 6.00 (8H) Q, 8.65 (12H) T.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ (348.3) Ber. C 48.28 H 5.75 Gef. C 47.97 H 5.89

Octahydroxycyclobutan (26): 17 g *dimeres DCVC* (beide Isomeren **4** und **5**) werden in ca. 30 ccm Aceton durch Zutropfen von *Wasser* hydrolysiert. Die Lösung erwärmt sich leicht. Nach kurzem Erhitzen ist die Hydrolyse vollständig. Es erfolgt teilweise Ausfällung des Produktes. Die schwach gelbe Reaktionslösung wird i. Vak. eingeeengt, wobei das restliche *Octahydroxycyclobutan* ausfällt. Die Lösung darf nicht ganz vom Aceton befreit werden, da das Produkt wasserlöslich ist. Nach Abfiltrieren und Waschen mit Aceton wird aus Aceton/Wasser umkristallisiert. Ausb. 6.5 g (65%), Schmp. 146° (Zers.) (Aceton/Wasser) (Lit.²⁵): ca. 140° , Zers.).

IR (KBr): $3360/\text{cm OH}$. — NMR (Pyridin- d_5): τ 4.02 S.

$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_8$ (184.1) Ber. C 26.10 H 4.38 Gef. C 26.04 H 4.23

Cyclobutanetraon-tris-semicarbazon-monohydrat (27): 1.5 g **4** in 20 ccm absol. Dioxan werden zu einer wäßrigen Lösung von 6 g *Semicarbazidhydrochlorid* gegeben. Unter Gasen und Rotfärbung der Lösung bildet sich langsam die Fällung des Derivates. Nach etwa 5 Stdn. bei Raumtemp. wird abgesaugt und auf dem Filter gründlich mit Wasser und Äthanol gewaschen. Nach Trocknen im Vakuumexsikkator erhält man das orangefarbene Produkt in analysenreinem Zustand. Es ist aus Eisessig umkristallisierbar. Die Substanz verkohlt in der Flamme, ohne zu schmelzen. Ausb. 1 g (ca. 66%).

IR (KBr): $1680 \text{ C}=\text{O}$, $3000\text{--}3500/\text{cm OH}$, NH, NH_2 .

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_5$ (301.2) Ber. C 27.95 H 3.68 N 41.90 Gef. C 28.02 H 4.27 N 41.97

Hydrolyse des Dimeren 4 in Gegenwart von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin: 1 g **4** in 15 ccm absol. Dioxan wird zu einer Lösung von 2 g 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in wäßriger Perchlorsäure gegeben. Innerhalb weniger Min. bildet sich eine schwarz-violette Fällung. Nach einigen Stdn. Rühren bei Raumtemp. wird abgesaugt und das schwarze Produkt auf dem Filter gründlich mit Wasser, danach mit Äthanol gewaschen. Nach Trocknen im Vakuumexsikkator erhält man 1.5 g des schwarzen, in der Flamme verpuffenden Produktes. Dünnschichtchromatographisch (SiO₂, Dioxan als Laufmittel) werden zwei Flecke erhalten. Der eine ist leuchtend violett, der andere blauschwarz. Das Substanzgemisch ist durch eine geringe Löslichkeit in allen gängigen organischen Lösungsmitteln ausgezeichnet. Die geringen sich lösenden Mengen färben die Lösungen blutrot bis violett. Die Dioxanlösung ist tiefviolett. Das gleiche Substanzgemisch wird auch bei Umsetzung von **24**, **25** und **26** erhalten. Diese Reaktionen verlaufen wesentlich langsamer.

IR (KBr): 1750 C=O, 2000–3000 OH (breiter Sack), 3200/cm NH.

C₁₆H₁₀N₈O₁₀ (474.3) Ber. C 40.51 H 2.11 N 23.62 Gef. C 40.58 H 2.26 N 23.01

Hydrolyse von **4** in Gegenwart von *Phenylhydrazin* ergibt ein analoges Substanzgemisch.

IR (KBr): 1720 C=O, 2000–3000 OH (breiter Sack), 3190/cm NH.

C₁₆H₁₄N₄O₂ (294.3) Ber. C 65.29 H 4.80 N 19.04 Gef. C 65.27 H 4.46 N 19.39

3a,5a-Dichlor-2-oxo-4,4-dimethyl-perhydro-cyclobuta[d]-1,3-dioxol (32): 15.5 g DCVC und 20 ccm *Isobutylen* werden in 100 ccm absol. Aceton 45 Stdn. bei –20° bestrahlt. Von Zeit zu Zeit wird *Isobutylen* nachgefüllt. Nach Beendigung der Bestrahlung wird im Rotavapor eingengt und der Rückstand destilliert. Ausb. 19 g farblose Kristalle (90%). Sdp._{0.2} 49–52°; Schmp. 63°.

IR (CHCl₃): 1830, 1850/cm C=O. — NMR (CDCl₃): τ 7.31 (2H) S, 8.6 (3H) S, 8.73 (3H) S.

C₇H₈Cl₂O₃ (211.1) Ber. C 39.95 H 3.82 Gef. C 40.10 H 4.03

1,2-Dichlor-1-[2-methylen-propyl]-äthylencarbonat (33): Bei Bestrahlung von DCVC mit *Isobutylen* in Aceton bei –70° bildet sich neben **32** als weiteres Hauptprodukt **33**, welches durch präparative Gaschromatographie isoliert wurde (8 ft SE 30, 10% auf Chromosorb, 130°). **33** ist eine farblose Flüssigkeit.

IR (CCl₄): 1860/cm C=O. — NMR (CCl₄): τ 3.88 (1H) S, 4.85 (1H), 5.01 (1H), 7.02 (2H), 8.1 (3H).

C₇H₈Cl₂O₃ (211.1) Ber. C 39.95 H 3.82 Gef. C 40.00 H 3.85

[175/71]