

Hans-Dieter Scharf und Reinhard Klar

Photosensibilisierte Cycloaddition von Dichlorvinylencarbonat an Benzol

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 20. Juli 1971)

Bei der sensibilisierten Photocycloaddition von Dichlorvinylencarbonat an Benzol entstehen offenbar primär die beiden stereoisomeren *endo*- bzw. *exo*-1.2-Cycloaddukte **1a** und **b**, von denen allerdings nur **1b** isoliert werden kann. Die Existenz von **1a** ergibt sich aus der Stereochemie des 2:1-Adduktes **3a**. In drei parallel laufenden, ebenfalls sensibilisierten Photoreaktionen werden die 1.2-Cycloaddukte wie folgt weiter umgewandelt:

1. Umlagerung in das 1.4-Cycloaddukt **2**.
2. Retrosplaltung in Benzol und Dichlorvinylencarbonat, sowie Dimerisation.
3. Addition eines weiteren Moleküls Dichlorvinylencarbonat unter Bildung von 2:1-Addukten, von denen drei Stereoisomere **3a–c** gebildet werden.

Die Strukturen der Produkte wurden gesichert sowie ihre Bildungsmechanismen untersucht.

Photosensitized Cycloaddition of Dichlorovinylene Carbonate to Benzene

In the photosensitized cycloaddition of dichlorovinylene carbonate to benzene obviously both stereoisomeric *endo*- and *exo*-1.2-cycloadducts **1a** and **b** are primarily formed. The *exo*-isomer **1b** can be isolated. The existence of the *endo*-isomer **1a** is concluded from the stereochemistry of the 2:1-adduct **3a**. The adducts **1a** and **b** are consecutively converted in three parallel photosensitized reactions as follows:

- i. rearrangement to the 1.4-cycloadduct **2**.
- ii. *retro* cleavage into benzene and dichlorovinylene carbonate as well as dimerisation.
- iii. addition of a further molecule dichlorovinylene carbonate under formation of 2:1-adducts, from which the three stereoisomers **3a–c** are formed.

The structures of the products were elucidated and the mechanisms of their formation investigated.

In einer Kurzmitteilung¹⁾ berichteten wir über die photosensibilisierte Cycloaddition von Dichlorvinylencarbonat (DCVC) an Benzol, bei der neben den 1.2- und 1.4-verknüpften Cycloaddukten **1** und **2** drei stereoisomere 2:1-Addukte gebildet werden, denen wir nunmehr die Strukturen **3a–c** zuordnen. Im Gegensatz dazu fanden Hesse und Lechtken²⁾ in parallel durchgeführten Untersuchungen zunächst nur das 1.4-Cycloaddukt **2**.

In der vorliegenden Arbeit wird über die Mechanismen der Photoreaktion berichtet,

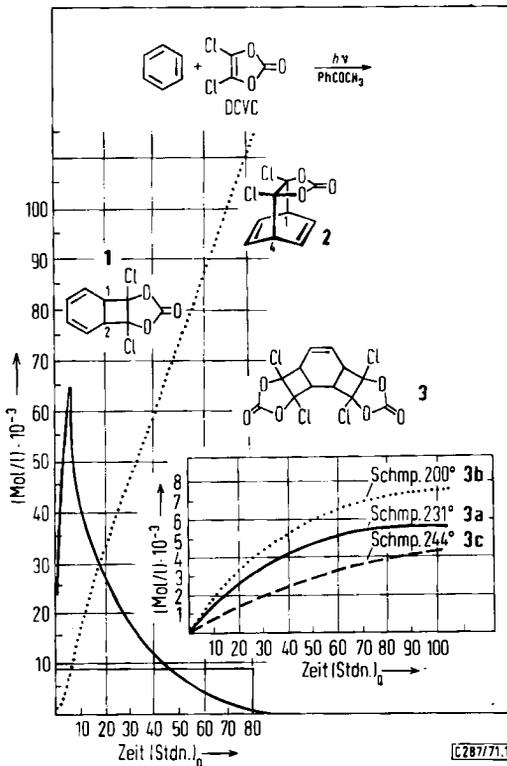
¹⁾ H.-D. Scharf und R. Klar, Tetrahedron Letters [London] 1971, 517.

²⁾ G. Hesse und P. Lechtken, Angew. Chem. 83, 143 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 132 (1971).

soweit sie sich aus der Struktur der Produkte sowie deren zeitabhängiger Bildung ablesen lassen. Die Reaktion unterscheidet sich in den Produkten sehr wesentlich von der bekannten Photocycloaddition des Maleinsäureanhydrids³⁾ bzw. Maleinsäurethioanhydrids⁴⁾ an Benzol.

Photoreaktion von DCVC mit Benzol

Eine nennenswerte Photocycloaddition von DCVC an Benzol tritt in Abwesenheit eines Sensibilisators nicht ein. Als Sensibilisator hat sich Acetophenon als optimal erwiesen. Auch Aceton ist brauchbar, nur zeigen die als Strahlungsquelle verwendeten Quecksilberhochdrucklampen⁵⁾ im Absorptionsbereich des Acetons geringere Intensitäten, so daß die Reaktionen langsamer verlaufen, ohne daß sich die Produktzusammensetzung ändert. Aus Untersuchungen über das Lumineszenzverhalten des DCVC⁶⁾ ist es berechtigt, anzunehmen, daß der reagierende Anregungszustand ein Triplett ist.



Abbild. 1. Zeitlicher Verlauf der Produktbildung bei der Bestrahlung^{5,7)} von 0.468 Mol/l DCVC in Benzol. Acetophenon (0.05 Mol/l) als Sensibilisator

³⁾ D. Bryce-Smith, Zusammenfassung in 2. IUPAC Symposium on Photochemistry 1967, Pure appl. Chem. **16**, 47 (1968).

⁴⁾ M. Verbeek, H.-D. Scharf und F. Korte, Chem. Ber. **102**, 2471 (1969).

⁵⁾ Z. B. HPK/25 W der Firma Philips.

⁶⁾ Dissertation H. Leismann, Techn. Hochschule Aachen 1971/72.

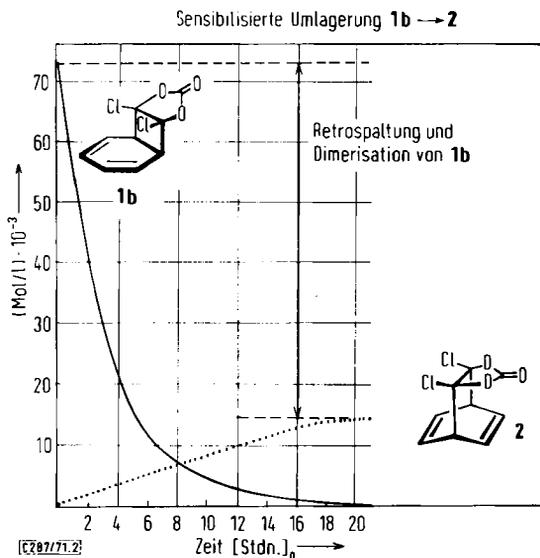
⁷⁾ Pyrexfilter, Quantenmenge: $Q(230 \text{ nm}) \approx 7 \text{ mMol Quanten/Stde.}$

Die Änderung der Lösungsmittel-Polarität (Cyclohexan, Dioxan, Acetonitril) zeigt keine signifikanten Effekte auf die Geschwindigkeit der Produktbildung und Zusammensetzung, so daß polare Zwischenstufen unwahrscheinlich sind. Die Lösungsmittel Dioxan und Cyclohexan zeigen neben unerwünschten Verdünnungseffekten Neigung zur Nebenproduktbildung aufgrund ihrer Eigenschaften als Wasserstoffdonatoren. Die Quantenausbeuten an 1:1-Cycloaddukten sind in reinem Benzol bei niedrigen DCVC-Konzentrationen erwartungsgemäß am größten.

Das Umgekehrte gilt für die 2:1-Cycloaddukte **3a–c**; ein Hinweis auf ihre Bildung in Konsekutivreaktionen. Der zeitliche Verlauf der Produktbildung für ein optimales Konzentrationsverhältnis der Reaktanten ist in Abbild. 1 wiedergegeben.

Unter den angegebenen Bedingungen entsteht **1** sehr schnell und erreicht nach 6–8 Stunden eine maximale Konzentration. Dann verschwindet es anschließend vollständig zugunsten des 1.4-Cycloadduktes **2** sowie der drei stereoisomeren 2:1-Addukte **3a–c**.

Der zeitliche Verlauf der Umlagerung von **1b** in **2** ist in Abbild. 2 dargestellt.



Abbild. 2. Zeitlicher Verlauf der Photolyse von 3 ccm einer Lösung von 16,7 g/l **1b** und 32,4 g/l Acetophenon in Benzol. Strahlungsquelle⁵⁾, Apparatur: Merry-Go-Round. Gaschromatographische Bedingungen: s. S. 584, 2a)

1b lagert sich bei der sensibilisierten Photolyse z. T. in das 1.4-Cycloaddukt **2** um, zum größten Teil erfolgt Retrosplattung in Benzol und DCVC und Dimerisation von **1b** wahrscheinlich über das 1.3-Diensystem^{8,9)} zu 2:2-Addukten, deren Struktur wegen der extremen Schwerlöslichkeit der Produkte noch nicht geklärt werden konnte. Außerdem bilden sich noch als Folgereaktionen der Retrosplattung die 2:1-Addukte **3a–c** in kleinen Mengen.

⁸⁾ G. O. Schenck, S.-P. Mannsfeld, G. Schonburg und C. H. Krauch, Z. Naturforsch. **19b**, 18 (1964).

⁹⁾ D. Valentine, N. J. Turro und G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. **86**, 5202 (1964).

Das 1.4-Cycloaddukt **2** ist unter den Photolysebedingungen stabil, auch mit Aceton als Sensibilisator tritt keine Veränderung ein.

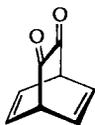
Die Retrosplattung korrespondiert zu den Beobachtungen von *Caldwell*¹⁰, wonach struktur-analoge Bicyclo[4.2.0]octadien-Derivate sensibilisiert in Benzol und in olefinisches Bruchstück spalten.

Die bisher geschilderten Befunde sind noch nicht hinreichend zur Entscheidung, ob **2** ausschließlich ein Folgeprodukt von **1** ist, oder ob es auch parallel zu **1** aus einem gemeinsamen Zwischenprodukt entsteht.

Bevor auf den möglichen Mechanismus näher eingegangen wird, sollen zunächst die Strukturen der Produkte **1**, **2**, **3a–c** gesichert werden.

Während wir die Strukturen von **1** und **2** aus ihren spektroskopischen Daten und bei **2** durch Hydrolyse zum Bicyclo[2.2.2]octadien-(2.5)-dion-(7.8) (**4**) sowie durch anschließende Hydrierung zum bekannten Bicyclo[2.2.2]octandion-(2.3)¹¹ bereits gesichert hatten¹⁾, war bei **1** die Frage nach der *endo*- oder *exo*-Struktur des isolierten 1.2-Cycloadduktes noch zu klären bzw. durch Reaktionen die 1.3-Dienstruktur zu bestätigen.

Tetracyanäthylen reagiert mit dem isolierten 1.2-Cycloaddukt in Tetrahydrofuran bereits bei Raumtemperatur in guten Ausbeuten zu einem Addukt, dem wir die Struktur des tricyclischen Diels-Alder-Adduktes **5** zuordnen. Auch Acetylendicarbon-säure-dimethylester reagiert mit **1** in Dioxan unter Rückfluß zu dem Addukt **6**. Die Strukturen der Verbindungen stützen sich auf Analysen und IR-Spektren.

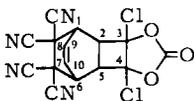


4

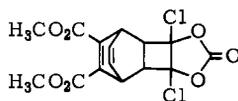
Dioxim: **4a**

Bis-phenylhydrazon: **4b**

Chinoxalin: **4c**



5



6

Während aus diesen Befunden die *exo*-Struktur des isolierten 1.2-Cycloadduktes **1b** vermutet werden kann, geht sie aus den Strukturen und Bildungsweisen der 2:1-Cycloaddukte **3a–c** zwingend hervor.

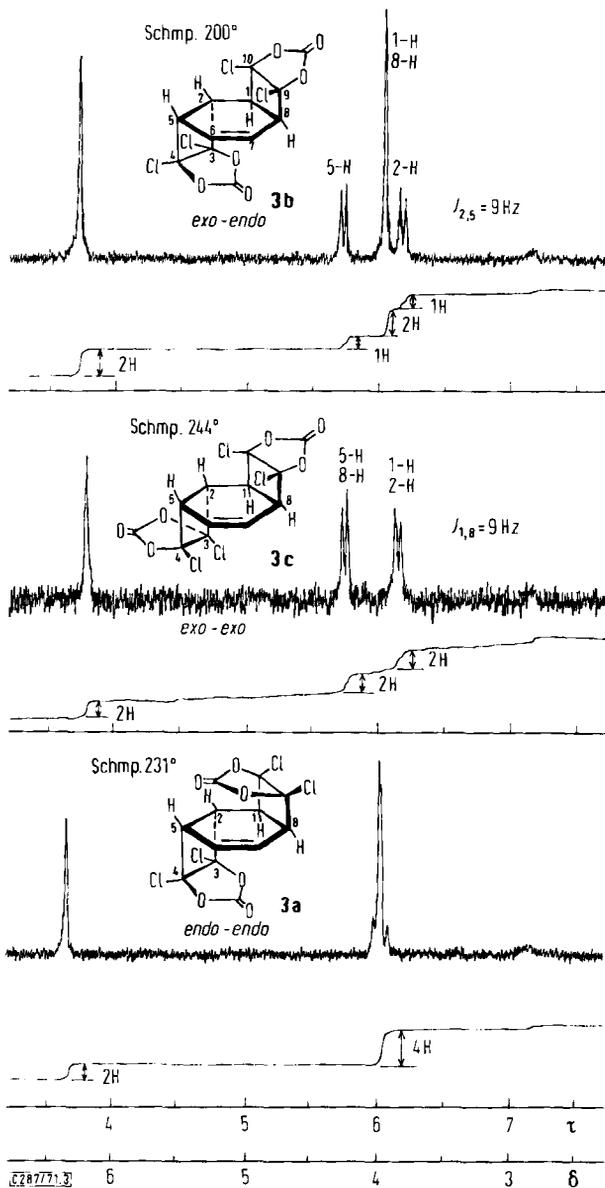
Weiterhin wird deutlich, daß ein *endo*-1.2-Cycloaddukt **1a** im Reaktionsgeschehen intermediär entstehen muß.

Struktur der 2:1-Cycloaddukte **3a–c** von DCVC an Benzol

Abbild. 3 zeigt die ¹H-NMR-Spektren der drei 2:1-Cycloaddukte, die für 6-Spin-Systeme auffallend einfach strukturierte und in charakteristischer Weise komplementäre Signalgruppen und Kopplungsmuster zeigen.

¹⁰ R. A. Caldwell, J. org. Chemistry **34**, 1886 (1969).

¹¹ K. Alder, H. K. Schäfer, H. Esser, H. Krieger und R. Reubke, Liebigs Ann. Chem. **593**, 23 (1955).



Abbild. 3. 220-MHz- ^1H -NMR-Spektren der Cycloaddukte **3a**–**c** in Aceton- d_6 , TMS als Standard

Für die olefinischen Protonen aller drei Verbindungen tritt jeweils nur ein ziemlich lagekonstantes Singulett auf. Wenn man eine 1.4- und eine 1.2-Verknüpfung am Sechsering in Betracht zieht, wie das bei dem Maleinsäureanhydrid/Benzol-Addukt der Fall ist^{3,4)}, dann wären ähnliche Multipletts für die olefinischen Protonen zu erwarten,

wie sie bei dem Diels-Alder-Addukt von DCVC an Cyclohexadien-(1.3) gefunden werden, das ein analoges Strukturelement enthält¹²⁾. Da zwei der 2:1-Addukte, nämlich **3b** und **c**, bei der sensibilisierten Photocycloaddition von DCVC an das isolierte 1.2-Cycloaddukt entstehen, muß man mindestens für diese ein Tricyclo-[6.2.0.0^{2,5}]decen-Gerüst annehmen und, wegen der Ähnlichkeit der ¹H-NMR-Spektren, auch für die Verbindung **3a**, die nur entsteht, wenn DCVC/Benzol-Mischungen in Gegenwart eines Sensibilisators direkt bestrahlt werden.

Die Entstehung eines weiteren Cyclobutanringes bei der Photoaddition eines zweiten DCVC-Moleküls an das 1.2-Cycloaddukt wird durch die Tatsache gestützt, daß DCVC photosensibilisiert an 1.3-Diene Vinylcyclobutane ergibt¹³⁾. Es ist noch zu bemerken, daß aus dem 1.4-Addukt **2** und DCVC keines der drei isomeren 2:1-Cycloaddukte gebildet wird.

Wenn man *trans*-Verknüpfung zwischen dem Vier- und Sechsring aus Ringspannungsgründen ausschließt, bleiben noch zwei Möglichkeiten für die Stellung der Cyclobutanringe zum Cyclohexanring: die *syn*- und die *anti*-Stellung. Wie aus Modellbetrachtungen leicht zu ersehen ist, sind für die *syn*-Stellung der beiden Cyclobutanringe die *endo-endo*- und die *endo-exo*-Konfiguration der Carbonatringe ausgeschlossen, die *exo-exo*-Konfiguration wegen der sterischen Wechselwirkung der vier Cl-Atome wenig wahrscheinlich.

Die Annahme einer *anti*-Stellung der Cyclobutanringe ist deshalb als Grundstruktur für alle drei stereoisomeren 2:1-Addukte sehr wahrscheinlich, da dabei sterische Wechselwirkungen am wenigsten ins Gewicht fallen. Auf der Basis dieser Überlegungen lassen sich nun die ¹H-NMR-Spektren der drei 2:1-Addukte zwanglos interpretieren.

Die Kopplungen der olefinischen mit den allylständigen Protonen sind durchweg klein und führen zu keiner Aufspaltung, sondern nur zu einer Verbreiterung des Signals. Im Isomeren **3c** (Schmp. 244°) bilden die Protonen in 1- bzw. 8-Stellung sowie die beiden dazu drehsymmetrischen (C₂-Symmetrie) je ein AB-System, die wegen der gleichen Abschirmung im Spektrum übereinanderliegen. Kopplungskonstante $J_{1,8} = 9$ Hz; einen entsprechenden Wert für *cis*-ständige Cyclobutanprotonen fanden auch andere Autoren¹⁴⁾. Die chemische Verschiebung beträgt τ 5.7 für die allylischen und τ 6.2 für die beiden anderen tert. Protonen.

Das *endo-endo*-Isomere **3a** (Schmp. 231°) zeigt für die vier aliphatischen Protonen nur ein Signal bei τ 6.0. Dies ist zunächst überraschend, weil auch hier wieder die chemisch äquivalenten Protonen bei tieferem Feld (8-H, 5-H) als die Protonen in den Ring-Positionen 1 und 2 erscheinen müßten. Wir nehmen deshalb an, daß die strukturbedingte Abschirmung der Protonen in Position 5 und 8 durch den positiven Anisotropiekegel der jeweils gegenüberliegenden Carbonylgruppe der Carbonatreste den Shiftunterschied gerade kompensieren, so daß sie mit den beiden anderen Protonen

¹²⁾ H.-D. Scharf und W. Küsters, Chem. Ber. **105**, 564 (1972), vorstehend.

¹³⁾ Beispiele mit 2.5-Dimethyl-hexadien-(2.4) und Cyclohexadien-(1.3) wurden von uns untersucht. Noch unveröffentlichtes Ergebnis.

¹⁴⁾ J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, Progress in NMR-Spektroskopie, Vol. 5, S. 204, Pergamon Press, New York 1969.

am Sechsring gerade zusammenfallen. Durch diese Effekte wird eine höhere Symmetrie der Moleküle vorgetäuscht.

Bei dem Malein- und Fumaresterpaar¹⁵⁾ beträgt z.B. die durch die Carbonylgruppen verursachte Shiftdifferenz 0.4 ppm, ein Wert, der größenordnungsmäßig dem der Verbindung **3c** entspricht.

Aufgrund dieser Befunde läßt sich die Struktur von **3b** als *exo-endo*-Isomeres zuordnen, da es beide Signalgruppen gleichzeitig enthält. Die Protonen 5-H und 2-H ergeben ein AB-System ($J_{2,5} = 9$ Hz) bei τ 5.7 und 6.2. Das Singulett bei τ 6.08 ist aus den angeführten Gründen auf die Protonen in 1- und 8-Stellung zurückzuführen. Die Kopplung zwischen den chemisch nicht äquivalenten Protonen in 1- und 2-Stellung ist aufgrund der *Karplus*-Beziehung als klein anzunehmen.

Da bei der photosensibilisierten Cycloaddition von DCVC an das isolierte Cycloaddukt **1b** nur die 2:1-Addukte **3b** und **3c** im gleichen Mengenverhältnis entstehen, muß die sterische Anordnung in **1b** *exo* sein. Aus der Tatsache, daß bei der sensibilisierten Photoreaktion von DCVC mit Benzol alle drei 2:1-Cycloaddukte **3a** – **c** im Verhältnis 3 : 4 : 2 entstehen, ist zu schließen, daß auch das *endo*-isomere 1.2-Cycloaddukt **1a** intermediär entstanden ist, wengleich seine stationäre Konzentration unter der gaschromatographischen Nachweisgrenze liegen muß. Auch die Verfolgung der Reaktion nach jeweils kurzen Bestrahlungszeiten mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie ergibt keinen Anhaltspunkt für ein solches isomeres 1.2-Cycloaddukt¹⁶⁾.

Offenbar ist das intermediär entstehende *endo*-1.2-Cycloaddukt **1a** äußerst reaktionsfähig und reagiert sehr schnell zu den 2:1-Addukten **3a** und **3b**, was auch durch die relativen Mengenverhältnisse angezeigt wird.

Zum Bildungsmechanismus

Die beschriebenen Reaktionen von DCVC mit Benzol verlaufen offenbar von einem angeregten Triplett-Niveau des DCVC aus. Da 1.3-verknüpfte Cycloaddukte nicht gefunden werden, ist die Beteiligung von angeregtem Benzol unwahrscheinlich¹⁷⁾. Dies wird weiterhin dadurch ausgeschlossen, daß Acetophenon Benzol-Tripletts löscht¹⁶⁾. Die Beteiligung von CT-Komplexen besonders bei der Bildung von **3a** über **1a** ist auszuschließen.

Die mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, z. B. Mesitylen, im UV nachweisbaren CT-Banden werden durch Oxalylchlorid verursacht¹⁸⁾, das als Spaltprodukt im DCVC enthalten ist¹⁹⁾.

Die Frage, inwieweit die Bildung der zunächst entstehenden 1.2-Cycloaddukte über ein Biradikal oder im Sinne einer konzertierten Reaktion verläuft, wobei dann notwendigerweise zunächst ein *endo*- bzw. *exo*-triplett-angeregtes 1.2-Cycloaddukt **A** gebildet werden muß, das dann strahlungslos in den jeweiligen Grundzustand von **1** desaktiviert, möchten wir aufgrund der bisher vorliegenden Befunde zugunsten der

¹⁵⁾ Maleinsäure-dimethylester, Singulett bei τ 3.7, Fumarsäure-dimethylester τ 3.3.

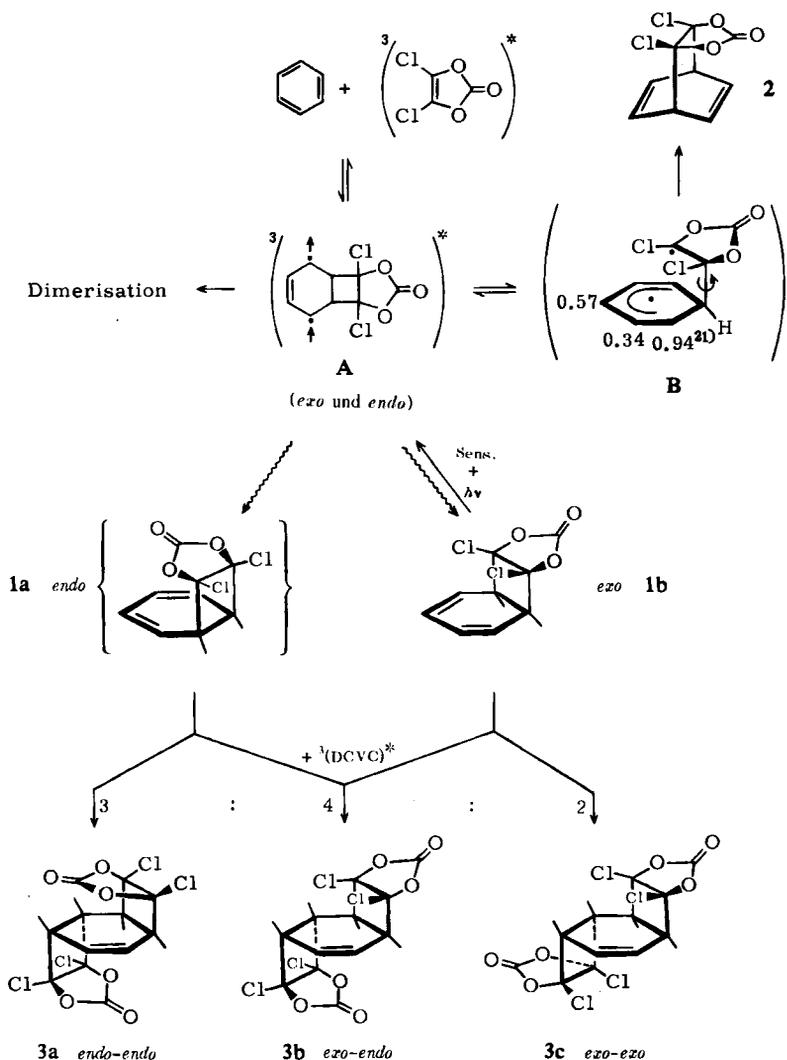
¹⁶⁾ Da im Bereich der Cyclopropanprotonen ebenfalls keine Signale gefunden werden, gibt es für die Bildung eines aus angeregtem Benzol und DCVC (S_0) zu erwartenden 1.3-Cycloaddukts keinen experimentellen Anhaltspunkt.

¹⁷⁾ D. Bryce-Smith, Chem. Commun. 1969, 806.

¹⁸⁾ B. D. Saksena und R. E. Kagarise, J. chem. Physics 19, 994 (1951).

¹⁹⁾ H.-D. Scharf, W. Pinske, M.-H. Feilen und W. Droste, Chem. Ber. 105, 554 (1972).

letzteren Möglichkeit entscheiden. Eine einstufige 2+2-Cycloaddition von $^3(\text{DCVC})^*$ und Benzol auf der Triplet-Ebene ist deshalb leicht möglich, weil die Multiplizität in der entstehenden Spezies auf das 1,3-Cyclohexadiensystem ausgelagert werden kann²⁰⁾, was sich durch die beobachteten Dimerisationsreaktionen dieses Systems zu erkennen gibt^{7,8)}. Weiterhin sind die Produkte unter den Entstehungsbedingungen retrosplattbar, was bei Reaktionen mit biradikalischen Zwischenstufen unwahr-



²⁰⁾ Energetisch ist das im vorliegenden System durchaus möglich, da das DCVC vom Sensibilisator Acetophenon eine Tripletenergie von 74 kcal/Mol empfängt und das Triplettniveau des Cyclohexadiens-(1,3) um etwa 20 kcal/Mol darunter liegt.

²¹⁾ Die angegebenen Ziffern bedeuten die nach der einfachen Hückel-Theorie errechneten freien Valenzindizes für das Pentadienyl-Radikal.

scheinlich ist, weil die Kernkonfiguration des biradikalischen Zwischenproduktes im allgemeinen sehr verschieden ist von der des Eduktes bzw. Produktes. Der aufgrund dieser Befunde erkennbare vorläufige Reaktionsmechanismus ist im vorstehenden Formelschema zusammengefaßt.

Das *endo*- bzw. *exo*-konfigurierte 1.2-Cycloaddukt **A** desaktiviert strahlungslos zu **1a** bzw. **b**. **1a** wird sehr schnell unter Bildung von **3a** und **b** mit einem weiteren Molekül DCVC verknüpft, während **1b** sich zunächst in der Reaktionslösung anreichert, um dann zu **2** bzw. **3b** und **c** zu reagieren.

Dabei kommt es zur Dimerisation bzw. Retrosplattung in DCVC und Benzol.

Entsprechend den obigen Argumenten scheint bei der Umlagerung von **1b** zu **2** eine biradikalische Zwischenstufe **B** durchschritten zu werden, denn **2** läßt sich bei der sensibilisierten Anregung nicht retrosplatten und ergibt auch kein 1.2-Cycloaddukt zurück. Selbst mit Aceton als Sensibilisator verändert sich **2** nicht.

Weitere quantitative Untersuchungen sollen diesen zunächst aufgrund der Produktanalyse aufgestellten Mechanismus stützen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit herzlich gedankt. Herrn Dr. D. Wendisch in den Farbenfabriken Bayer AG danken wir für die 220-MHz-¹H-NMR-Aufnahmen.

Beschreibung der Versuche

Gaschromatographie der Cycloaddukte von Dichlorvinylencarbonat (DCVC) und Benzol

1. 2:1- und 1:1-Addukte

a) Gaschromatograph Hewlett & Packard 5750 mit FID, Säule 6 Ft, 6 mm \varnothing , 10% Apiezon L auf Chromosorb WAW DMCS 60–80, N₂-Trärgas 120 ccm/Min., Einspritzblock 230°, Detektor 250°. Die Temperatur der Säule betrug zunächst konstant 180° und wurde 9 Min. nach der Einspritzung auf 230° eingestellt. Auf diese Weise konnten alle 5 Hauptprodukte und die Nebenprodukte bei jeweils konstanter Null-Linie gleichzeitig ermittelt werden.

Verbindung	Retentionszeit
Zersetzungsprodukt von 1b	4 Min. 12 Sek. (Anstieg)
1b	5 Min. 42 Sek.
2	6 Min. 12 Sek.
3a	19 Min. 24 Sek.
3b	24 Min. 12 Sek.
3c	35 Min.

b) Gaschromatograph F & M 720 mit WLD, Säule 8 Ft, 12 mm \varnothing , 15% Se 30 auf Chromosorb WAW DMCS 60–80, H₂-Trärgas 370 ccm/Min., Temperatur 210°, Einspritzblock 245°, Detektor 260°.

Verbindung	Retentionszeit
Zersetzungsprodukt von 1b	3 Min. 25 Sek. (Anstieg)
1b	3 Min. 22 Sek.
2	3 Min. 46 Sek.
3a	18 Min. 30 Sek.
3b	29 Min. 28 Sek.
3c	41 Min. 14 Sek.

2. 1:1-Addukte

a) Gaschromatograph Hewlett & Packard 5750 mit FID, Säule 6 Ft, 6 mm \varnothing , 10% Ge Xe 60 auf Chromosorb WAW DMCS 60–80, N₂-Trägergas 60 ccm/Min., Temperatur 180°, Einspritzblock 230°, Detektor 250°.

Verbindung	Retentionszeit
Zersetzungsprodukt von 1b	7 Min. (Anstieg)
1b	9 Min.
2	13 Min. 10 Sek.

Gleichzeitige Darstellung von 7.8-cis-Dichlor-7.8-cis-carbonyldioxy-bicyclo[2.2.2]octadien-(2.5) (2), anti-endo-endo- (3a) anti-exo-endo- (3b) und anti-exo-exo-3.4.9.10-Tetrachlor-3.4;9.10-bis-carbonyldioxy-tricyclo[6.2.0.0^{2.5}]decen-(6) (3c): Eine Lösung von 3 g *Acetophenon*, 20 ccm *Dichlorvinylencarbonat* (DCVC)¹⁹ und 180 ccm *Benzol* wurde in einer Pyrex-Apparatur 6 Tage mit einer Quecksilberhochdrucklampe Philips HPK 125 bestrahlt. Die ausgefallenen 2: 2-Addukte (1.2–2 g) kristallisierte man aus Dioxan um. Zers.-P. oberhalb 260°. Analyse der 2: 2-Addukte:

C ₁₈ H ₁₂ Cl ₄ O ₆ (466.1)	Ber. C 46.38 H 2.59 Cl 30.43
	Gef. C 46.44 H 2.73 Cl 30.14
	Mol.-Gew. 414 (osmometr. in Benzol)

Das Benzol wurde daraufhin i. Wasserstrahlvak. abdestilliert (Bad: 40°). Man nahm den viskosen Rückstand in 200 ccm Äther auf und filtrierte nach 10 Min. den flockigen Niederschlag ab, der verworfen wurde. Das Filtrat wurde unter den obigen Bedingungen auf 150 ccm eingengt und 3 Tage bei Raumtemp. stehengelassen. Dabei fielen 1.2–2.6 g **3a** aus. Es wurde in 150 ccm Äther gelöst und durch Filtrieren von eventuell noch vorhandenen schwerlöslichen Produkten getrennt. Dieses Filtrat engte man auf ca. 30 ccm ein und filtrierte die ausgefallenen Kristalle ab. Farblose Schuppen, Schmp. 230–231°. Die obige Lösung mit den übrigen Cycloaddukten wurde auf 90 ccm eingedampft. Im Verlaufe einer Woche kristallisierten 5–7.8 g eines Gemisches von **3a**, **b** und **c** aus. Nach Filtrieren und Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand mit 130 ccm Methylcyclohexan unter Rühren und Rückfluß extrahiert. Nach Stehenlassen über Nacht wurde vom Öl dekantiert und die Lösung eingedampft. Nachdem das Acetophenon i. Wasserstrahlvak. abdestilliert war, wurde bei 0.1 Torr/100° Badtemp. destilliert. Dabei sublimierte **2** an die kälteren Teile der Apparatur und wurde von Zeit zu Zeit gesammelt. Erneute Sublimation bei 100°/10 Torr lieferte 0.3–0.5 g **2**, aus n-Hexan Schmp. 194°.

Das kristalline Gemisch der 2:1-Addukte wurde in Dioxan aufgenommen. Die Verbindungen **3b** und **c** isolierte man gaschromatographisch (Bedingungen 1. b) durch Kondensation in einem 10 cm langen Glasrohr am Ende des Wärmeleitfähigkeitsdetektors.

3c: Schmp. 243–244° (Benzol).

3b: Schmp. 199–200° (Benzol).

C ₁₂ H ₆ Cl ₄ O ₆ (388.0)	Ber. C 37.15 H 1.56 Cl 36.52
3a	Gef. C 37.33 H 1.52 Cl 36.33
3b	Gef. C 37.35 H 1.67 Cl 36.41
3c	Gef. C 37.66 H 1.63 Cl 36.64

exo-7.8-cis-Dichlor-7.8-cis-carbonyldioxy-bicyclo[4.2.0]octadien-(2.4) (1b)

1. *Reaktion in stationärer Phase:* Drei Versuche mit je 3 g *Acetophenon*, 10 ccm *DCVC* und 180 ccm *Benzol* wurden in einer Tauchapparatur aus Pyrex-Glas je 6 Stdn. mit einer Quecksilberhochdrucklampe bestrahlt. Von den vereinigten Lösungen wurde erst das Benzol und

dann bei 10 Torr/80° Badtemp. die Hauptmenge des nichtumgesetzten DCVC (ca. 22 g) abdestilliert. Man entfernte das Acetophenon und destillierte den Rückstand bei 10⁻³ Torr/61° (Bad: 120°) und erhielt 3.5 g eines teilweise kristallisierenden Öls, bestehend aus **1b** und **2**. Aufnahmen in 1 ccm heißem Dioxan ergab nach Stehenlassen über Nacht 0.5–1 g **1b**, das erneut aus Dioxan umkristallisiert wurde. Schmp. 147°.

C₉H₆Cl₂O₃ (233.1) Ber. C 46.38 H 2.59 Cl 30.43 Gef. C 46.31 H 2.53 Cl 30.10

2. Reaktion in fließender Phase

Apparatur: Die Bestrahlungsapparatur arbeitet nach einem Flow-System. In dem wassergekühlten Tauchschacht aus Pyrex-Glas befindet sich ein Quecksilberhochdruckbrenner Q 700 der Firma Hanau. Das Reaktionsvolumen der verwendeten Apparatur betrug 300 ccm. Die Abmessungen sind dergestalt, daß von der Lampe ein möglichst kleines Lösungsvolumen bestrahlt wird, um bei kurzer Verweilzeit eine intensive Bestrahlung zu erzielen.

Versuch: Zunächst zündete man bei angestellter Wasserkühlung den Quecksilberhochdruckbrenner. Nach 10 Min. Anlaufzeit wurden Reaktorbehälter und Tropftrichter mit einer Lösung von 600 ccm *Benzol*, 5 ccm *DCVC* (7.3 g) und 9 g *Acetophenon* gefüllt. Man arbeitete mit einer Durchflußgeschwindigkeit von ca. 100 ccm in 10 Minuten. Nach Durchlauf der Lösung durch die Apparatur wurde zunächst das *Benzol* bei 40° Badtemp. i. Wasserstrahlvak. abdestilliert, dann bei 85° Badtemp. das *DCVC* und ein Teil des *Acetophenons*, schließlich i. Hochvak. der Rest des *Acetophenons* (Gesamtmenge an abdestilliertem *DCVC* und *Acetophenon* 7.1 g). Der verbliebene, bereits teilweise kristalline Rückstand wurde mit 1.5 ccm Äther versetzt. Nach zweitägigem Stehenlassen filtrierte man die Kristalle ab und spülte sie mit wenig Äther: 0.20 g (66%) (bezogen auf umgesetztes *DCVC*), Schmp. 143 bis 144°.

7.8-cis-Dichlor-7.8-cis-carbonyldioxy-bicyclo[2.2.2]octadien-(2.5) (2): In einer Bestrahlungsapparatur aus Pyrex-Glas wurden 180 ccm *Benzol*, 3 g *Acetophenon* und 5 ccm *DCVC* 3 Tage mit einer Quecksilberhochdrucklampe (Philips HPK 125) bestrahlt. Nachdem das *Benzol* i. Wasserstrahlvak. bei 40° abdestilliert worden war, wurde der verbliebene viskose Rückstand unverzüglich 45 Min. in 140 ccm Methylcyclohexan unter intensivem Rühren rückflußgekocht, um **2** zu extrahieren. Nach 24stdg. Aufbewahren bei Raumtemp. hatte sich an der Kolbenwand ein gelbliches bis braunes Öl abgeschieden, das noch die 2:1-Addukte enthielt. Die Methylcyclohexan-Lösung wurde abgegossen und im Rotationsverdampfer i. Wasserstrahlvak. bei 60° eingedampft. Aus dem Rückstand destillierte man i. Hochvak. das *Acetophenon* ab, dann wurde bei 10 Torr/100° Badtemp. sublimiert. Dabei war es zweckmäßig, in der Vorlage mit einem Magnetrührer zu rühren und den Hahn zur Wasserstrahlpumpe nur zeitweilig zu öffnen, um Substanzverluste zu vermeiden. (Eventuell noch vorhandenes *Acetophenon* wurde einige Min. nach Beginn der Sublimation vom Kühlfinger entfernt.) Die gewonnenen Kristalle wurden durch Pressen zwischen Tonplatten oder Filterpapier vom noch anhaftenden Öl befreit. Ausb. 1.1 g (10%), Schmp. 115–120°. Auch im geschlossenen Behälter begann sich das zunächst farblose bis schwach gelbliche Produkt — offenbar durch Spuren von Feuchtigkeit — nach einigen Tagen langsam bräunlich zu verfärben. Nach Umkristallisation aus n-Hexan verblieben 0.9 g farblose Nadeln, Schmp. 194°.

C₉H₆Cl₂O₃ (233.1) Ber. C 46.38 H 2.59 Cl 30.43 Gef. C 46.48 H 2.65 Cl 30.15

Nachweis der Retrosplaltung von **1b**

1. *Nachweis von Benzol:* Bestrahlung von 1 ccm einer Lösung von 50.00 g/l (224 mMol) **1b** in Aceton-d₆ in einem Pyrex-Röhrchen (Apparatur: Merry-Go-Round) 24 Stdn. mit einer Philips HPK 125 W-Quecksilberhochdrucklampe ergab eine Lösung, in der sich ¹H-NMR-spektroskopisch *Benzol* nachweisen ließ.

2. *Nachweis von DCVC und 2 bei der Photolyse von 1b*: In einer Tauchapparatur wurden 70 ccm einer Lösung von 17.14 g/l (73.5 mMol) **1b** und 10.0 g/l (83.5 mMol) *Acetophenon* in Benzol mit einer Philips HPK 125 W-Lampe durch Pyrexglas 5 Stdn. bestrahlt. Nach Abdestillieren des Benzols im Rotationsverdampfer ließ sich im Rückstand gaschromatographisch (Bedingungen: Säule 6 mm \varnothing , 15% SE 30 auf Chromosorb WAW DMCS 60–80°, Temp. 90°, Gasstrom 90 ccm H₂/Min., Retentionszeit: 2 Min. 40 Sek., Gaschromatograph F & M 720) *DCVC* nachweisen. Aus dem Rückstand wurde nach Abdestillieren des *DCVC* und des *Acetophenons 2* durch Sublimation isoliert und mit Hilfe des IR-Spektrums identifiziert.

3.4-*Dichlor-3.4-carbonyldioxy-7.7.8.8-tetracyan-tricyclo[4.2.2.0^{2.5}]decen-(9) (5)* aus *Tetracyanäthylen* und *exo-7.8-cis-Dichlor-7.8-cis-carbonyldioxy-bicyclo[4.2.0]octadien-(2.4) (1b)*: 0.2 g **1b** wurden mit 0.15 g *Tetracyanäthylen* in 3 ccm THF 3 Tage bei Raumtemp. gerührt. Man engte die gelbe Lösung auf ca. 0.5 ccm ein, filtrierte nach einem Tag die ausgefallenen Kristalle ab und wusch sie portionsweise mit wenig THF. Dann wurde aus THF umkristallisiert. 0.2 g farblose Nadeln, Ausb. (bezogen auf **1b**) ca. 62%. Zers.-P. oberhalb 245°.

C₁₅H₆Cl₂N₄O₃ (361.1) Ber. C 49.88 H 1.67 N 15.51 Gef. C 50.27 H 2.11 N 15.70

Analog ließ sich dieses Diels-Alder-Addukt aus dem Gemisch der 1:1-Addukte von *Benzol* und *DCVC* darstellen, das zunächst bei der Aufarbeitung anfällt, da **5** in THF schwerlöslich ist.

3.4-*Dichlor-3.4-carbonyldioxy-7.8-bis-methoxycarbonyl-tricyclo[4.2.2.0^{2.5}]decadien-(7.9) (6)* aus *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* und *exo-7.8-cis-Dichlor-7.8-cis-carbonyldioxy-bicyclo[4.2.0]octadien-(2.4) (1b)*: 0.3 g **1b** wurden mit 0.5 ccm *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* und 4.5 ccm Dioxan 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Danach wurde i. Wasserstrahlvak. zunächst das Dioxan und dann der nicht umgesetzte Acetylendicarbonester abdestilliert. Man versetzte den Rückstand mit 0.2 ccm Dioxan. Nach Stehenlassen über Nacht war der Rückstand zu einer kristallinen Masse erstarrt, die aus Dioxan umkristallisiert wurde. 0.35 g farblose Kristalle, Ausb. (bezogen auf **1b**) 70%, Schmp. 200–202°.

C₁₅H₁₂Cl₂O₇ (375.2) Ber. C 48.02 H 3.22 Gef. C 48.15 H 3.33

Analog ließ sich dieses Diels-Alder-Addukt aus dem Gemisch der 1:1-Addukte von *Benzol* und *DCVC* darstellen, das zunächst bei der Aufarbeitung der Bestrahlungsansätze anfällt, da **6** in Dioxan schwerlöslich ist und der überschüssige Acetylendicarbonester leicht abzudestillieren ist.

Bicyclo[2.2.2]octadien-(2.5)-dion-(7.8) (4): Die Verbindung ist lichtempfindlich. Bei der Darstellung und Handhabung hat man deshalb starke Lichteinwirkung, etwa durch Sonnenstrahlung, zu vermeiden. — 1.6 g des sublimierten *7.8-cis-Dichlor-7.8-cis-carbonyldioxy-bicyclo[2.2.2]octadiens-(2.5) (2)* wurden in 40 ccm Dioxan und 50 ccm *Wasser* bei 80–90° gerührt, bis nach ca. 30 Min. eine tiefgelbe Lösung entstanden war. Man perforierte die Lösung mit 250 ccm Äther solange, bis sie nahezu farblos war. Nach Trocknen mit MgSO₄ wurde das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. abdestilliert. Es verblieb ein orangefarbenes bis leicht bräunliches, weitgehend kristallines Produkt, das portionsweise bei 60–70° i. Wasserstrahlvak. sublimiert wurde.

Man hatte darauf zu achten, daß in der Sublimationsapparatur die Distanz zwischen Kühlfinger und Rohprodukt nicht größer als etwa 10 mm war, um eine brauchbare Sublimationsgeschwindigkeit zu erreichen. Zur Vermeidung von Substanzverlusten öffnete man den Hahn zur Wasserstrahlpumpe nur zeitweilig. Das in den ersten 5 Min. übergehende Öl wurde verworfen, danach erhielt man, eventuell nach Reiben mit einem Spatel am Kühlfinger, ein kristallines Produkt. Noch anhaftendes Öl wurde zwischen Tonplatten abgepreßt. Umkristallisation aus CCl₄ lieferte 0.65 g (70%) goldgelbe Nadeln, Schmp. 107–108°.

C₈H₆O₂ (134.1) Ber. C 71.63 H 4.51 Gef. C 71.76 H 4.39

*Bis-phenylhydrazon 4b*²²⁾: Orangebraune Schuppen, Schmp. 154–155° (Äthanol/Wasser 3:1).

C₂₀H₁₈N₄ (314.4) Ber. C 76.40 H 5.77 N 17.82 Gef. C 76.27 H 5.66 N 17.70

*Chinoxalin 4c*²³⁾: Schmp. 138–139° (Äthanol).

C₁₄H₁₀N₂ (206.2) Ber. C 81.53 H 4.98 N 13.58 Gef. C 81.38 H 4.83 N 13.63

Dioxim 4a: Zur Lösung von 0.6 g *Hydroxylaminhydrochlorid* in 2 ccm Wasser wurden eine Lösung von 140 mg **4** in 1.5 ccm Äthanol und 1 g *KHCO*₃ gegeben. Man erhitzte 10 Min. auf ca. 60°, ließ abkühlen, versetzte mit 5 ccm Wasser und schüttelte das bereits teilweise auskristallisierte *Dioxim* zweimal mit 25 ccm Äther aus. Die Ätherphase trocknete man über *MgSO*₄. Nach Filtrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels verblieb ein farbloses, kristallines Produkt, das aus *Dioxan*/THF (1:1) umkristallisiert wurde. Schmp. 225–227° (Zers.).

C₈H₈N₂O₂ (164.2) Ber. C 58.53 H 4.91 N 17.07 Gef. C 58.63 H 4.90 N 17.19

²²⁾ Autoren-Kollektiv, *Organikum*, S. 374, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1965.

²³⁾ *Sr. Veibel*, *Analytik organischer Verbindungen*, S. 96, Akademie-Verlag, Berlin 1960.

[287/71]