

## Stereochemie der (2 + 2)-Cycloaddukte von Dichlorvinylencarbonat an Cycloolefine und Benzol

Hans-Dieter Scharf\*, Wolfgang Erb, Horst-Wolfram Borsdorff und Detlef Wendisch

Institut für Organische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen\*, D-5100 Aachen, Templergraben, und Ingenieur-Bereich Angewandte Physik der Bayer AG, D-5090 Leverkusen

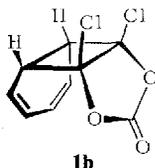
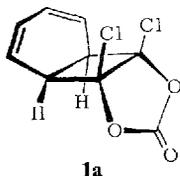
Eingegangen am 25. Januar 1973

Die sensibilisierte Photocycloaddition von Dichlorvinylencarbonat (DCVC) an Cyclopenten und Cyclohexen führt zu stereoisomeren Bicyclo[n.2.0]alkancarbonaten, deren sterische Verknüpfungsmuster mit Hilfe der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelt werden. — Dabei lassen sich die relativen anisotropen bzw. induktiven Einflüsse der Carbonatgruppe bzw. der Chloratome auf die tertiären H-Atome der Ringverknüpfung durch vergleichende Untersuchungen an strukturanalogen Derivaten<sup>1,2)</sup> eindeutig differenzieren. Die Ergebnisse erlauben eine Bestätigung der *exo*-Struktur **1a** des beschriebenen DCVC/Benzol-(2+2)-Cycloadduktes<sup>3)</sup>. Die Charge-Transfer-Absorptionsbanden, die Mischungen von DCVC/Aromaten zugeschrieben werden<sup>4)</sup>, werden durch Oxalylchlorid verursacht, mit dem DCVC verunreinigt ist.

### Stereochemistry of the (2+2)Cycloadducts of Dichlorovinylencarbonate to Cycloolefins and Benzene

The photosensitized cycloaddition of dichlorovinylencarbonate (DCVC) to cyclopentene and cyclohexene leads to stereoisomeric (2+2)cycloadducts. The sterical patterns of which are elucidated by  $^1\text{H-n.m.r.}$  spectroscopy. — Thus the relative anisotropic resp. inductive effects of either the carbonate group or the Cl-atoms on the tertiary H-atoms of the ring junctions are recognized by comparison with structural analogs<sup>1,2)</sup>. The results confirm doubtless the *exo*-stereochemistry **1a** of the described DCVC/benzene(2 | 2)cycloadduct<sup>3)</sup>. Charge transfer-absorption bands attributed to mixtures of DCVC and aromatics<sup>4)</sup> are caused by oxalylchloride which contaminates DCVC.

Parallel und unabhängig von unseren Arbeiten<sup>3,5)</sup> berichteten Lechtken und Hesse<sup>4,6)</sup> über die photosensibilisierte Cycloaddition von Dichlorvinylencarbonat an Benzol.



<sup>1)</sup> W. Hartmann, Chem. Ber. **101**, 1643 (1968).

<sup>2)</sup> W. Hartmann, H.-G. Heine, H.-M. Fischler und D. Wendisch, Tetrahedron, im Druck.

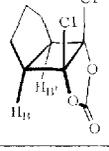
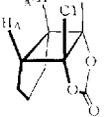
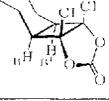
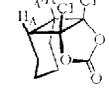
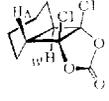
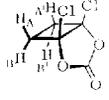
<sup>3)</sup> H.-D. Scharf und R. Klar, Chem. Ber. **105**, 575 (1972).

<sup>4)</sup> P. Lechtken und G. Hesse, Liebigs Ann. Chem. **754**, 1 und 8 (1971).

<sup>5)</sup> H.-D. Scharf und R. Klar, Tetrahedron Lett. **1971**, 517.

<sup>6)</sup> G. Hesse und P. Lechtken, Angew. Chem. **83**, 143 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 133 (1971).

Tab. 1. Stereoisomere (2 + 2)-Photo-Cycloaddukte von DCVC an Cyclopenten, Cyclohexen sowie das Cycloaddukt an Äthylen

Olefin	Cycloaddukt	Strukturformel	Zusammensetzung <sup>a)</sup> [%]	Schmp. [°C]
	2a		49,0	99,5
	2b		51,0	58,5
	3a		23,2	59,0
	3b		40,5	74,0
	3c		36,3	43,0
$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_2 \end{matrix}$	4		—	54,0

<sup>a)</sup> Nach vollständigem Umsatz der Partner gaschromatographisch ermittelte Zusammensetzung der Isomeren (s. exp. Teil).

Im Gegensatz zu uns kamen die Autoren zu dem Ergebnis, daß dem einzigen aus dem Reaktionsgemisch isolierbaren (2 + 2)-Cycloaddukt **1**<sup>7)</sup> die *endo*-Struktur **1b** zuzuordnen ist, da es bei der katalytischen Hydrierung in ein stereoisomeres 7,8-Carbonyldioxy-7,8-*cis*-dichlor-*cis*-bicyclo[4.2.0]octan übergeht (Schmp. 58,0°C)<sup>4)</sup>, dem sie aufgrund nicht näher belegerter <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen<sup>8)</sup> die *endo*-Struktur zuschreiben.

Da wir neben anderen Ergebnissen<sup>3)</sup> durch ähnliche vergleichende Untersuchungen<sup>9)</sup> zu dem entgegengesetzten Schluß gelangten, ist es notwendig, zur Klärung des Sachverhaltes unsere Argumente für die Struktur **1a** des DCVC/Benzol-(2 + 2)-Adduktes **1** vorzulegen.

<sup>7)</sup> Die von P. Lechtken übersandte Probe des Adduktes **1** ist mit der unsrigen<sup>3)</sup> IR- und NMR-spektroskopisch identisch.

<sup>8)</sup> P. Lechtken, Dissertation, Univ. Erlangen 1971.

<sup>9)</sup> W. Droste, Dissertation, Univ. Bonn 1968; R. Klar, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen 1971.

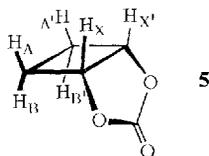
Photosensibilisierte Cycloaddition von DCVC an Cyclopenten, Cyclohexen und Äthylen ergibt die in Tab. 1 angegebenen Produkte.

Bei Verwendung der genannten Cycloolefine bilden sich die stereoisomeren Bicyclo[n.2.0]alkanderivate **2a** und **2b** (für  $n = 3$ ) bzw. **3a–c** (für  $n = 4$ ), die jeweils durch fraktionierende Kristallisation bzw. präparative Gaschromatographie (PGC) getrennt wurden.

Die Stereochemie dieser Cycloaddukte wurde mit Hilfe von  $^1\text{H-NMR}$ -Messungen gesichert.

### Kernresonanzspektroskopische Messungen an den $\text{C}_4$ -Cycloaddukten **2a**, **2b**, **3a**, **3b**, **3c** und **4**

Zur Auswertung der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dieser Verbindungen bzw. zum Vergleich haben wir außerdem das  $\text{C}_4$ -Cycloaddukt von DCVC an Äthylen<sup>10)</sup> **4** vermessen und das AA'BB'-System der 4 Protonen unter Benutzung des Computerrechenprogramms LAOCN 3<sup>11)</sup> analysiert. Abb. 1 zeigt, daß nur das 220 MHz-Spektrum von **4** in  $\text{DMSO-D}_6$  zur Analyse herangezogen werden konnte.



Um zu beurteilen, welchen Effekt die Chloratome auf die Protonen in **4** ausüben und welchen Einfluß der Carbonatring hat, wurde zusätzlich noch das AA'BB'XX'-System des von *Hartmann*<sup>1)</sup> synthetisierten  $\text{C}_4$ -Cycloadduktes von Vinylencarbonat an Äthylen **5** komplett unter Verwendung des Computerprogramms LAOCN 3<sup>11)</sup> berechnet. Tab. 2 zeigt eine Gegenüberstellung der NMR-Daten für **4** und **5**.

Nach Ergebnissen anderer Untersuchungen<sup>12)</sup> konnten wir zunächst von der Annahme ausgehen, daß der Carbonatring die zu ihm *syn*-ständigen Protonen geringfügig nach höherem Feld verschiebt. So erklärt sich die entsprechende Zuordnung in Tab. 2 für **4** und **5**.

Aus den NMR-Daten für **4** und **5** ergeben sich bei vergleichender Betrachtung die folgenden Aussagen:

1) In beiden Fällen ergibt sich praktisch der gleiche Wert für die relative chemische Verschiebung zwischen den A- und B-Protonen ( $\nu_0 \delta_{\text{AB}} = 0.220$  bzw.  $0.277$  ppm). Der Carbonatring muß also die zu ihm *syn*-ständigen Protonen B und B' in **4** und **5** gleichmäßig beeinflussen.

2) Die Chloratome in **4** verschieben die A- und B-Protonen nahezu gleichmäßig nach tieferem Feld im Vergleich zu **5** ( $\Delta = -0.674$  bzw.  $-0.681$  ppm). Damit wirken die Chloratome offensichtlich nur durch ihren induktiven Effekt auf die A- und B-Protonen.

<sup>10)</sup> *H.-D. Scharf, W. Droste und R. Liebig*, *Angew. Chem.* **80**, 194 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 215 (1968).

<sup>11)</sup> Neue Version von LAOCOON II; vgl. *S. Castellano und A. A. Bothner-By*, *J. Chem. Phys.* **41**, 3864 (1964).

<sup>12)</sup> *D. Wendisch*, unveröffentlichte Ergebnisse.

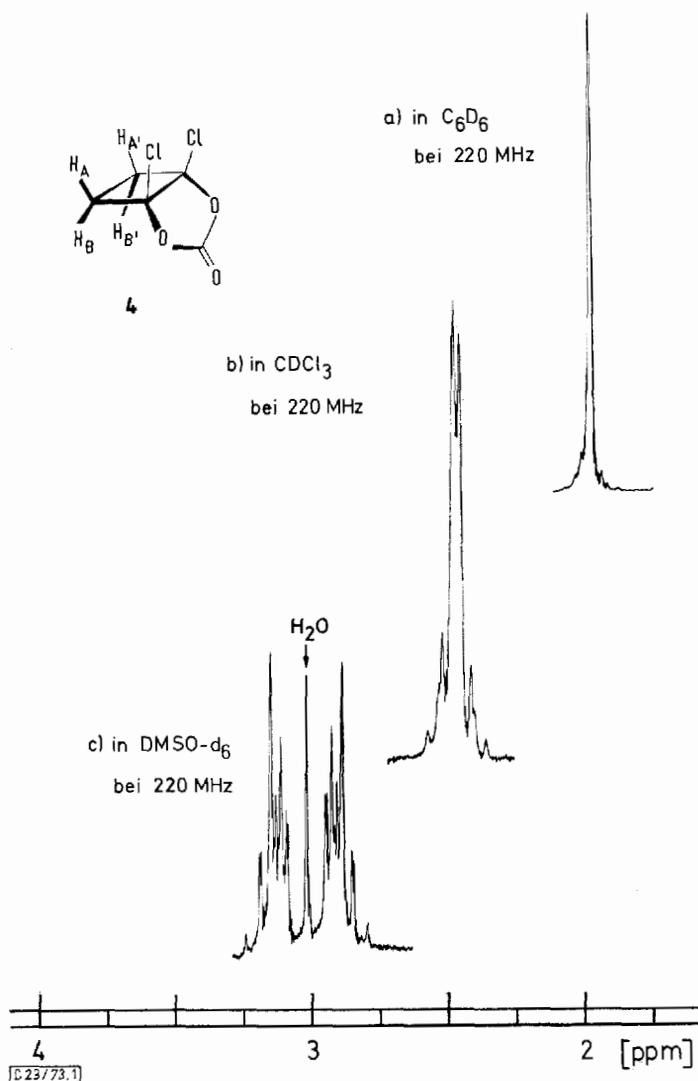


Abb. 1.  $^1H$ -NMR-Spektrum von 1,2-Carbonyldioxy-1,2-*cis*-dichlorocyclobutan

3) Die Werte für  $J_{AA'}$ ,  $J_{BB'}$ ,  $J_{AB}$  und  $J_{AB'}$  von **4** und **5** sind sehr ähnlich und sprechen dafür, daß in **4** und **5** auch vergleichbare geometrische Verhältnisse vorliegen müssen.

4) Die Aussagen von 1)–3) bestätigen außerdem, daß auch hier der Carbonatring die zu ihm *syn*-ständigen Protonen geringfügig nach *höherem Feld* verschiebt, womit die Zuordnung der  $AA'$ - bzw.  $BB'$ -Protonen zweifelsfrei wird.

Abb. 1 zeigt darüber hinaus, daß bei Verwendung von Benzol- $D_6$  die A- und B-Protonen von **4** in gleicher Weise nach höherem Feld verschoben werden, wobei jedoch  $\nu_o \delta_{AB}$  gegen Null geht. Analoges gilt für **5**.

Tab. 2. Protonen-NMR-Parameter von **4** und **5** (Solvens DMSO-D<sub>6</sub>) nach iterativem Parameterangleich mit dem Computerprogramm LAOCN 3<sup>11)</sup>

Parameterart	Parameterwerte	
	<b>4</b>	<b>5</b>
$\delta_A = \delta_{A'}$ ppm	3.128	2.454
$\delta_B = \delta_{B'}$ ppm	2.908	2.227
$\delta_X = \delta_{X'}$ ppm	—	5.113
$\nu_0\delta_{AB}$ ppm	0.220	0.227
$J_{AA'}$ Hz	11.5	10.9
$J_{AB} = J_{A'B'}$ Hz	-13.4	-13.5
$J_{AB'} = J_{A'B}$ Hz	7.2	7.2
$J_{BB'}$ Hz	10.4	10.0
$J_{AX} = J_{A'X'}$ Hz	—	5.5
$J_{AX'} = J_{A'X}$ Hz	—	2.3
$J_{BX} = J_{B'X'}$ Hz	—	2.1
$J_{BX'} = J_{B'X}$ Hz	—	0.5
$J_{XX'}$ Hz	—	6.2

Mit diesen Ergebnissen und den Daten der drei stereoisomeren C<sub>4</sub>-Cycloaddukte der photochemischen Addition von Vinylencarbonat (VC) an Cyclohexen<sup>2)</sup> läßt sich schließlich die Stereochemie für **2a**, **2b**, **3a**, **3b** und **3c** aus deren chemischen Verschiebungen für die Protonen an der Verknüpfung zwischen alicyclischem Vier- und Fünfring bzw. Vier- und Sechsring ermitteln:

1) Das bei 99.5°C schmelzende C<sub>4</sub>-Cycloaddukt aus Cyclopenten und DCVC zeigt im NMR-Spektrum die CH-Resonanz bei *höherem Feld* als das bei 58.5°C schmelzende Isomere, es muß damit die Struktur **2a** besitzen (*exo*-Isomeres).

CH-Shifts für **2a**:  $\delta_B = \delta_{B'} = 3.37_5$  ppm (in CDCl<sub>3</sub>) bzw. 2.41<sub>8</sub> ppm (in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>); für **2b**:  $\delta_A = \delta_{A'} = 2.71_5$  ppm (in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>). Die relative Shiftdifferenz ist damit auch etwa in der Größenordnung von  $\nu_0\delta_{AB}$  in **4**.

2) Das bei 59.0°C schmelzende C<sub>4</sub>-Cycloaddukt aus Cyclohexen und DCVC zeigt die oben erwähnten Protonen wiederum bei *höherem Feld* als das bei 74.0°C schmelzende Isomere und muß daher die *exo*-Struktur **3a** besitzen. Das bei 74.0°C schmelzende Isomere hat dann also die *endo*-Struktur **3b**. **3a** und **3b** sind somit direkt vergleichbar mit **2a** und **2b**.

CH-Shifts für **3a**:  $\delta_B = \delta_{B'} = 2.96_3$  ppm (in CDCl<sub>3</sub>) bzw. 2.19<sub>0</sub> ppm (in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>); für **3b**:  $\delta_A = \delta_{A'} = 3.14_7$  ppm (in CDCl<sub>3</sub>) bzw. 2.40<sub>9</sub> ppm (in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>). Auch hier ist die relative Shiftdifferenz wiederum vergleichbar mit  $\nu_0\delta_{AB}$  in **4**.

3) Das bei 43.0°C schmelzende dritte Isomere der C<sub>4</sub>-Cycloaddition von Cyclohexen und DCVC zeigt für die interessierenden zwei Protonen auch bei 220 MHz ein komplexes Aufspaltungsbild mit Zentrum bei ca. 2.20 ppm (in CDCl<sub>3</sub>) bzw. 1.69 ppm (in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>). Dieses Aufspaltungsbild spricht für eine *trans*-Struktur im Sinne von **3c**. Die mit A bzw. B' in Formel **3c** (Tab. 1) bezeichneten Protonen sind magnetisch nicht-äquivalent. Sie zeigen eine Kopplung untereinander ( $J_{AB'}$ ) und koppeln darüber hinaus

jeweils gleichartig mit den jeweiligen vicinalen Protonen des Sechsrings mit einer großen („quasi“- $J_{aa}$ ) und einer kleinen („quasi“- $J_{ae}$ ) Kopplung. Damit wird das erwähnte komplexe Aufspaltungsbild erklärt, aus dem sich  $\delta_A$  zu 2.25<sub>9</sub> ppm (in CDCl<sub>3</sub>) bzw. 1.77<sub>9</sub> ppm (in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) und  $\delta_{B'}$  zu 2.14<sub>7</sub> ppm (in CDCl<sub>3</sub>) bzw. 1.61<sub>0</sub> ppm (in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) ermitteln läßt.  $J_{AB'}$  liegt mit ca. 12.5 Hz in der Größenordnung der erwähnten „quasi“- $J_{aa}$ -Kopplungen. Die erwähnten „quasi“- $J_{ae}$ -Kopplungen betragen ca. 3 Hz.

Die besondere Geometrie des Sechsrings in **3c** verursacht sowohl für Proton H<sub>A</sub> als auch für Proton H<sub>B'</sub> im Vergleich zu **3a** bzw. **3b**, eine Verschiebung nach *höherem Feld*.

### Stereochemie des (2+2)-Cycloadduktes (Schmp. 146°C) von DCVC an Benzol

Bei der Bestrahlung von DCVC/Benzol-Mischungen bildet sich primär das (2 + 2)-Cycloaddukt **1<sup>3,5</sup>**. Aus den Reaktionsmischungen läßt sich nach sehr kurzer Bestrahlungszeit ein einheitliches Produkt (Schmp. 146.0°C)<sup>6</sup> isolieren, das bei der katalytischen Hydrierung eine mit **3a** IR- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch identische Substanz ergibt, sowie mit dieser keine Schmelzpunktdepression zeigt.

In einigen Ansätzen war gaschromatographisch ein isomeres Produkt in kleinen Mengen nachweisbar, dessen Isolierung zwar nicht gelang, von dem wir jedoch aufgrund der Retentionszeit annehmen müssen, daß es sich um das fehlende *endo*-Isomere **1b** handelt.

Daß das *endo*-Isomere **1b** ebenfalls gebildet wird, aber offenbar sehr schnell weiterreagiert, konnten wir aus der Stereochemie eines 2 : 1-Adduktes von DCVC an Benzol ablesen<sup>3</sup>).

### Zur Frage der CT-Komplexbildung von DCVC und Aromaten

Die *endo*-Struktur **1b** wurde von *Lechtken* und *Hesse*<sup>4</sup>) auf die Existenz eines CT-Komplexes entsprechender Geometrie der Partner in Lösung zurückgeführt.

Als Beleg geben sie eine Reihe von CT-Absorptionsbanden an, die sie mit Benzol und einigen seiner Derivate als Donatormoleküle erhalten haben. Nun fanden wir<sup>13</sup>), daß DCVC besonders im flüssigen Zustand aufgrund einer cheletropen Spaltung<sup>14</sup>) in zunehmendem Maße in Kohlenmonoxid und Oxalylchlorid zerfällt und daß dieses Oxalylchlorid die eigentliche Ursache für die von den Autoren beobachteten CT-Absorptionen ist. Selbst Kristalle von DCVC enthalten an der Oberfläche genügend Oxalylchlorid, um beispielsweise mit Mesitylen eine deutliche CT-Absorption zu ergeben, die mit der von den Autoren angegebenen identisch ist, und die mit reinem Oxalylchlorid vollständig verifiziert werden kann (Abb. 2 und Tab. 3).

Erst wenn die Kristalle unmittelbar vor dem Lösungsvorgang mit einer Ölpumpe abgesaugt werden, tritt keine CT-Absorption mehr auf, und nur dann ist es möglich, die UV-Absorption des reinen DCVC zu messen, die sonst durch die langwellige Absorption des in mehr oder weniger großen Mengen vorhandenen Oxalylchlorids

<sup>13</sup>) H.-D. Scharf, W. Pinske, M.-H. Feilen und W. Droste, Chem. Ber. **105**, 554 (1972).

<sup>14</sup>) H.-D. Scharf und J. Fleischhauer, Tetrahedron Lett. **1972**, 1119.

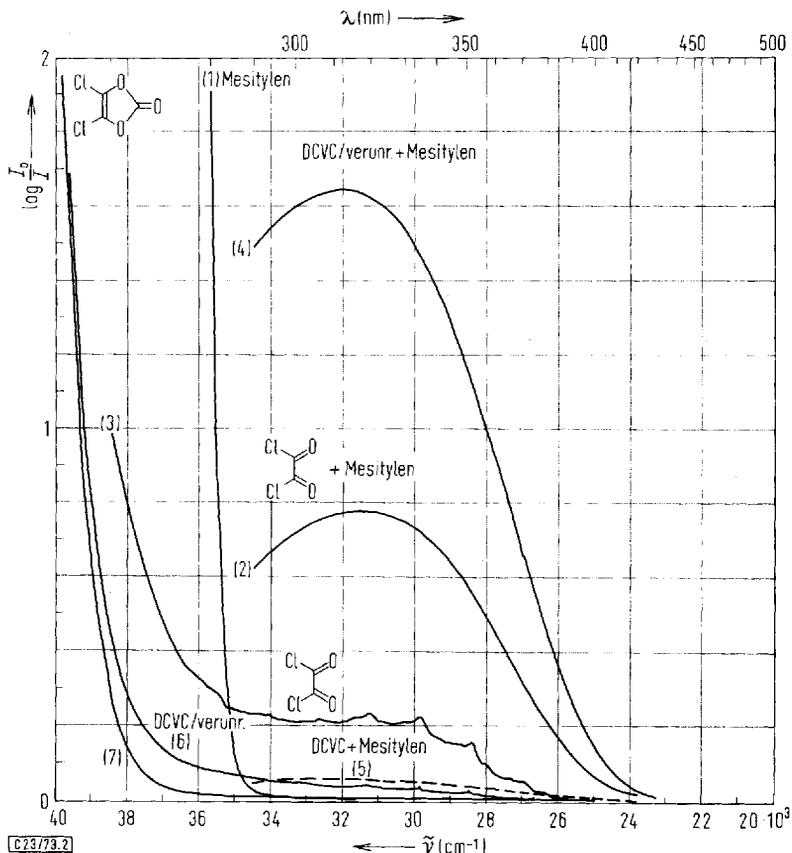


Abb. 2. UV-Spektren (Schichtdicke 1 mm) von  
 (1) Mesitylen, 1 M in Cyclohexan  
 (2) Oxalylchlorid, 0,01 M in Mesitylen  
 (3) Oxalylchlorid, 0,1 M in Cyclohexan  
 (4) DCVC (nach 10 min), 1 M in Mesitylen  
 (5) DCVC, 1 M in Mesitylen  
 (6) DCVC (nach 10 min), 1 M in Cyclohexan  
 (7) DCVC, 1 M in Cyclohexan

verfälscht wird (Abb. 2). Da im Inneren intakter Kristalle kein Oxalylchlorid vorhanden ist, ist zu vermuten, daß die Gitterenergie zur Stabilisierung der Moleküle beiträgt.

In Abb. 2 sind die UV-Messungen der reinen Partner (Mesitylen), der Mischungen, sowie die des Oxalylchlorids und seiner Mesitylenmischungen unter verschiedenen Bedingungen dargestellt.

Da der CT-Komplex aus Oxalylchlorid und Benzol bereits von *Saksena* und *Kagarise*<sup>15)</sup> beschrieben wurde, haben wir in Tab. 3 die Ergebnisse der Messungen der übrigen von *Lechtken* und *Hesse*<sup>4)</sup> verwendeten Donatormoleküle mit reinem Oxalylchlorid ihren Werten gegenübergestellt.

<sup>15)</sup> B. D. Saksena und R. E. Kagarise, J. Chem. Phys. 19, 994 (1951).

Zusätzlich haben wir in Tab. 3 die aus Abb. 3 ermittelten Wellenlängen dieser CT-Komplexe aufgeführt, die sich nach der Methode von *McConnell, Ham* und *Platt*<sup>16)</sup> aus den Ionisationspotentialen ( $I_p$ ) der Donatormoleküle ergeben, wenn man den bekannten Wert für den Benzol/Oxalylchlorid-Komplex<sup>15)</sup> und den gemessenen Wert (Abb. 2) für Mesitylen/Oxalylchlorid als Leitpunkte einzeichnet. Die Ergebnisse sind in befriedigender Übereinstimmung. Die Abweichungen beruhen z. T. darauf, daß einige Banden nur als Schulter auftauchen, so daß eine genaue Ermittlung des Bandenmaximums unscharf ist, oder daß Lösungsmiteleinflüsse eine Rolle spielen.

Tab. 3. CT-Komplexbanden der Systeme Donator/Oxalylchlorid

Donator	$I_p$ [eV] <sup>17)</sup>	a)	$\lambda_{\max}$ [nm] b)	c)
Durol	8.02	344	325	330
Anisol	8.20	325	310	299
<i>p</i> -Xylol	8.445	318	295	300
<i>m</i> -Xylol	8.56	312	303	309
Chlorbenzol	9.07	287	288	288

a) Nach der Methode von *McConnell, Ham* und *Platt*<sup>16)</sup> ermittelte Wellenlängen (s. Abb. 3).

b) Werte von *Lechtken* und *Hesse*<sup>4)</sup>.

c) Eigene Meßwerte der Systeme Donator/Oxalylchlorid.

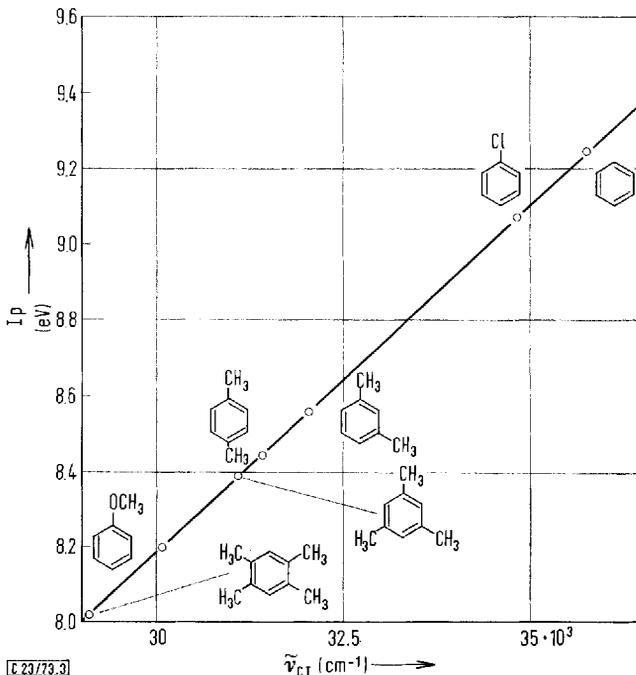


Abb. 3. Abhängigkeit der CT-Komplex-Frequenzen von den Ionisationspotentialen einiger Donatormoleküle gegenüber Oxalylchlorid als Akzeptor

<sup>16)</sup> H. *McConnell*, J. S. *Ham* und J. R. *Platt*, J. Chem. Phys. **21**, 66 (1953).

<sup>17)</sup> K. *Watanabe*, J. Chem. Phys. **26**, 542 (1957).

Um sicher zu sein, daß auch keine CT-Komplexbildung bei höheren Konzentrationen von oxalylchloridfreiem DCVC in Benzol nachzuweisen ist, wurde eine 4,9 M DCVC-Lösung in Benzol vermessen. (Die Lösung ist etwa 7,25 M an Benzol in DCVC.) Zum Vergleich wurden die Absorptionen von 7,25 M Benzol in Cyclohexan und 4,9 M DCVC in Cyclohexan gegen Cyclohexan vermessen. Es zeigte sich, daß sich die Absorption von DCVC in Benzol additiv aus den Komponenten zusammensetzt und keine Restabsorption übrigbleibt, die einem CT-Komplex zuzuordnen wäre.

Um weiterhin abzusichern, daß auch im kürzerwelligen Bereich unter der Eigenabsorption des Benzols ( ${}^1L_b$ -Bande) kein CT-Komplex zu identifizieren ist, wurde in FH-01-Zellen mit Quarz-Suprasilfenstern bei einer Schichtdicke von  $7 \cdot 10^{-3}$  mm gemessen. Als Referenz diente Cyclohexan. Die Absorptionen von 5 M Cyclohexan in Benzol und von 5 M DCVC in Cyclohexan addieren sich ebenfalls ohne Restabsorption im Rahmen der Meßgenauigkeit zu der gemessenen Absorption von 5 M DCVC in Benzol.

Selbstverständlich können wir aufgrund der erhaltenen Ergebnisse eine irgendwie geartete Komplexbildung von DCVC mit Aromaten in Lösung nicht grundsätzlich ausschließen, nur fehlen dafür bis jetzt die experimentellen Befunde. Die gemessenen CT-Absorptionen<sup>4)</sup> werden jedenfalls von Oxalylchlorid verursacht.

Die Arbeit wurde mit den Mitteln des *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *Stiftung Volkswagenwerk* (Cary 14) durchgeführt. — Herrn Dir. Dr. H. Schnell und Herrn Dir. Prof. Dr. K. Ley, Bayer AG, Leverkusen, danken wir für die Förderung der Arbeit. — Herrn Dr. W. Hartmann, Bayer AG, Krefeld-Uerdingen, sei für anregende Diskussionen und für die Überlassung einer Probe des  $C_4$ -Cycloadduktes aus Äthylen und Vinylencarbonat herzlich gedankt. Die Unterstützung bei der Durchführung der NMR-Messungen durch Herrn G. Kufeld, Bayer AG, Leverkusen, sei ebenfalls dankend erwähnt.

## Experimenteller Teil

Die Belichtungen erfolgten in Tauch-Apparaturen mit wassergekühltem Lampenschacht aus Pyrexglas. Als Lichtquelle diente ein Quecksilber-Hochdruckbrenner Philips HPK 125 W. Während der Bestrahlung wurde ein langsamer Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet. Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. Die Aufnahme der 220 MHz-Spektren erfolgte an einem Varian-NMR-Spektrometer HR-SC-220 mit Kryomagneten. Es wurden jeweils ca. 20proz. Lösungen vermessen. Die Kalibrierung der Sweep-Bereiche erfolgte nach der Seitenband-Methode<sup>18)</sup> Tetramethylsilan diente als interner Standard. Die Analyse des AA'BB'-Systems von **4** und des AA'BB'XX'-Systems von **5** erfolgte unter Benutzung des Computerrechenprogramms LAOCN 3<sup>11)</sup>. Die Rechnungen wurden auf dem IBM-Rechner 370/145 des Ing.-Bereichs Angewandte Mathematik der Bayer AG, Leverkusen, durchgeführt.

Die UV-Messungen wurden mit einem Spektralphotometer Varian Cary 14 ausgeführt. Es wurden 1-mm-Suprasil-Küvetten der Fa. Hellma bzw. FH-01-Zellen der Fa. Beckman bei einer Schichtdicke von 0,007 mm benutzt. Als Referenz diente Cyclohexan oder eine 1 M DCVC-Lösung in Cyclohexan, die für jede Messung frisch hergestellt wurde, um Oxalylchloridverunreinigungen auszuschließen. Das verwandte Cyclohexan, Benzol und n-Heptan waren Uvasol-Produkte der Fa. Merck. Oxalylchlorid, Chlorbenzol, Anisol, Mesitylen,

<sup>18)</sup> J. T. Arnold und M. E. Packard, J. Chem. Phys. **19**, 1608 (1951).

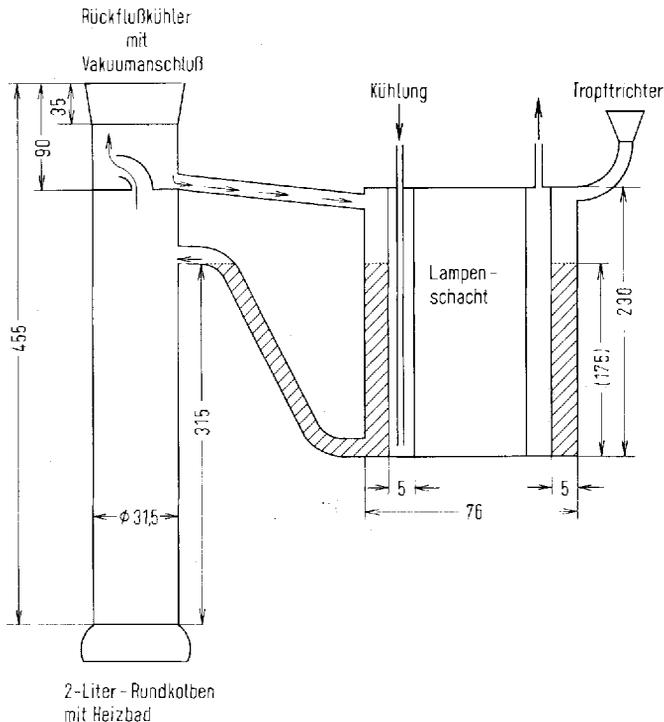
*m*-Xylol und *p*-Xylol wurden rektifiziert; es wurde jeweils die mittlere Fraktion verwendet. Durol wurde durch Sublimation und mehrfaches Umkristallisieren aus absol. Methanol gereinigt, dann wurde eine bei 20°C gesättigte Lösung in *n*-Heptan hergestellt.

Zur Herstellung der oxalylchloridfreien Dichlorvinylencarbonat-Lösungen wurde ein möglichst großer DCVC-Kristall an der Ölpumpe ca. 5–10 min abgesaugt, bis sich keine Feuchtigkeitsbläschen mehr bildeten. Dann wurde sofort abgewogen, die berechnete Lösungsmittelmenge zugegeben (dabei wurde vorausgesetzt, daß sich die Volumina der Bestandteile additiv verhalten, ein eventuell auftretender Fehler wurde in Kauf genommen, da es mehr auf den qualitativen Nachweis von CT-Komplexen ankam) und die frisch hergestellte Lösung sofort vermessen, da sich sonst wieder Spuren von Oxalylchlorid bildeten.

Bei den Oxalylchlorid-Lösungen muß darauf geachtet werden, daß die Küvetten dicht verschlossen sind, da sonst das Oxalylchlorid aus der Lösung entweicht.

*exo*-7,8-Carbonyldioxy-7,8-*cis*-dichlor-*cis*-bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (1a)

Um eine befriedigende Ausbeute zu erhalten, ist eine exakte Einhaltung der Prozedur erforderlich. Da sowohl der Vorschrift von *Lechtken* und *Hesse*<sup>4)</sup> als auch unserer früheren<sup>3)</sup> Mängel anhaften, wird im folgenden eine verbesserte Vorschrift angegeben: In die Bestrahlungszone der abgebildeten Apparatur (Abb. 4) werden 5 ml 2-Butanon, 10 g DCVC und 100 ml absol. Benzol gegeben. In den unteren Kolben gibt man 145 g DCVC, 400 ml absol. Benzol und 50 ml 2-Butanon. Dann legt man ein Vakuum von 110 Torr an und stellt eine Badtemp. von 80°C ein, so daß eine gute Umlaufgeschwindigkeit erreicht wird. Damit wird



C29773.4

Abb. 4. Bestrahlungsapparatur. Die Maße sind in mm angegeben

verhindert, daß sich das gebildete 1,2-Addukt durch weitere Bestrahlung in das 1,4-Addukt<sup>3)</sup> umlagert. Die Bestrahlung wird mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner Philips HPK 125 W durchgeführt; nach 8 d wird sie abgebrochen. Das Butanon und nicht umgesetztes Benzol werden am Rotationsverdampfer entfernt. Das restliche DCVC wird bei 10–12 Torr abdestilliert. Zurück bleibt ein teeriges Öl. Man gibt 5 ml absol. Äther zu und läßt **1a** im Kühlschrank auskristallisieren.

Anschließend werden die Kristalle abgesaugt, vorsichtig mit 1–2 ml Benzol gewaschen und dann aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 146°C. Der Strukturbeweis erfolgt durch Hydrieren und Vergleich mit **3a**. Ausb. 10–12 g (4–5%, bez. auf eingesetztes DCVC). Durch Sublimation läßt sich die Substanz nicht reinigen, da sie sich hierbei zersetzt. Auch bei der Destillation müssen große Substanzverluste in Kauf genommen werden.

*Hydrierung des 1,2-Adduktes 1a*: 0.5 g Pd auf Aktivkohle (5%) werden in 30 ml absol. Dioxan unter Rühren vorhydriert. Erfolgt keine weitere Wasserstoff-Aufnahme, so werden 2.33 g (0.01 mol) **1a** zugegeben. Nun wird bei geringem H<sub>2</sub>-Überdruck hydriert, bis die theoretische Wasserstoffmenge (44.8 ml) verbraucht ist. Dann wird der Katalysator abfiltriert und die Lösung eingedampft. Ausb. 2.3 g (97%). Schmp. 59.0°C (n-Hexan). Die Substanz ist in allen physikalischen Eigenschaften mit **3a** identisch.

*exo-6,7-Carbonyldioxy-6,7-cis-dichlor-cis-bicyclo[3.2.0]heptan (2a) und endo-6,7-Carbonyldioxy-6,7-cis-dichlor-cis-bicyclo[3.2.0]heptan (2b)*: Eine Lösung von 34.05 g (0.5 mol) Cyclopenten und 77.50 g (0.5 mol) Dichlorvinylencarbonat<sup>13)</sup> (DCVC) in 200 ml absol. n-Hexan wird unter Zusatz von 3 ml frisch dest. Acetophenon als Sensibilisator 50 h bei Raumtemp. bestrahlt. Danach wird i. Vak. destilliert, wobei die Fraktionen von 100–130°C/10 Torr und 130–150°C/10 Torr getrennt aufgefangen werden. Nach einigem Stehenlassen bei 0°C kristallisiert aus der zweiten Fraktion, die überwiegend aus dem *exo*-Isomeren **2a** besteht, dieses nahezu schmelzpunktrein aus. Das aus beiden Fraktionen zurückbleibende Öl wird mit 50 ml absol. 1,2-Dichloräthan ausgekocht. Beim Abkühlen fällt weiteres *exo*-Isomeres **2a** aus. Das Filtrat wird eingedampft, und durch fraktionierende Kristallisation mit 1,2-Dichloräthan und n-Hexan wird das *endo*-Isomere **2b** erhalten. Beide Isomeren werden aus n-Hexan umkristallisiert.

**2a**: Schmp. 99.5°C (farblose Nadeln); **2b**: Schmp. 58.5°C (farblose Quader). Produktverhältnis **2a** : **2b** = 1 : 1.1. Umsatz: 100%, bez. auf eingesetztes DCVC. Ausb.: **2a** 51.8 g (49.0% des Umsatzes); **2b** 56.4 g (51.0% des Umsatzes).

Bedingungen für die Gaschromatographie: Gerät F & M 720; Säule 2 ft × 4.5 mm ID, 10% Se 30 auf Chromosorb W AW DMCS 80/100 mesh; Säulentemp. 130°C; Einlaßtemp. 220°C; Detektortemp. 250°C; Säulenvordruck 5.2 at Wasserstoff; Säulendurchfluß 208 ml/min; Probenmenge 5 µl; Detektor WLD; Retentionszeit **2a** 242 s, **2b** 173 s.

IR (KBr): **2a**  $\nu_{CO}$  1850 und 1830 cm<sup>-1</sup>; **2b**  $\nu_{CO}$  1890, 1840 und 1810 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (223.1) Bcr. C 43.09 H 3.61 Cl 31.78

**2a**: Gef. C 42.98 H 3.59 Cl 31.88

**2b**: Gef. C 43.12 H 3.63 Cl 31.83

*exo-7,8-Carbonyldioxy-7,8-cis-dichlor-cis-bicyclo[4.2.0]octan (3a), endo-7,8-Carbonyldioxy-7,8-cis-dichlor-cis-bicyclo[4.2.0]octan (3b) und 7,8-Carbonyldioxy-7,8-cis-dichlor-trans-bicyclo[4.2.0]octan (3c)*: Eine Lösung von 8.2 g (0.1 mol) Cyclohexen und 15.5 g (0.1 mol) Dichlorvinylencarbonat<sup>13)</sup> in 100 ml absol. n-Hexan wird unter Zusatz von 1.5 ml frisch dest. Acetophenon als Sensibilisator 30 h bei Raumtemp. bestrahlt. Das Rohprodukt wird i. Vak. destilliert, wobei die Fraktion von 140–160°C/12 Torr den Hauptteil der Isomeren enthält. Nach einigem Stehenlassen bei 0°C wird die Fraktion fest. Zur Isolierung der einzelnen

Isomeren wird die präparative Gaschromatographie herangezogen. Die Isomeren werden zunächst vorgetrennt, wobei sich **3a** in einer Reinheit von 99.2 % isolieren läßt. Bei der Nachreinigung der beiden anderen Isomeren treten starke Verluste auf. Die Isomeren **3b** und **3c** werden in einer Reinheit von 98.8 % bzw. 98.0% erhalten. Zur Abtrennung geringer Reste der Flüssigphase wird aus n-Hexan umkristallisiert.

**3a**: Schmp. 59.0°C (farblose Nadeln); **3b**: Schmp. 74.0°C (farblose Nadeln); **3c**: Schmp. 43.0°C (farblose Plättchen). Produktverhältnis **3a** : **3b** : **3c** = 1 : 1.7 : 1.6. Umsatz: 100%, bez. auf eingesetztes DCVC. Ausb., gaschromatographisch bestimmt: **3a** 23.2% des Umsatzes; **3b** 40.5% des Umsatzes; **3c** 36.3% des Umsatzes.

Bedingungen für die präparative Gaschromatographie: Gerät Hupe und Busch APG 402; Säule 10 m × 2 cm, 20% Neopentylglycolsuccinat auf Gaschrom P 45/60 mesh; Säulentemp. 200°C; Einlaßtemp. 300°C; Auslaßtemp. 200°C; Säulenvordruck 2.5 at Stickstoff; Säulendurchfluß 1.5 l/min; Probenmenge 0.5–0.8 ml; Retentionszeit **3a** 156 min, **3b** 120 min (Anstieg), **3c** 96 min (Anstieg).

IR (KBr): **3a**  $\nu_{\text{CO}}$  1860 und 1835  $\text{cm}^{-1}$ ; **3b**  $\nu_{\text{CO}}$  1835  $\text{cm}^{-1}$ ; **3c**  $\nu_{\text{CO}}$  1880 und 1835  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_3$  (237.1) Ber. C 45.59 H 4.26 Cl 29.91

**3a**: Gef. C 45.59 H 4.26 Cl 29.95

**3b**: Gef. C 45.58 H 4.24 Cl 29.08

**3c**: Gef. C 45.58 H 4.24 Cl 30.03

1,2-Carbonyldioxy-1,2-cis-dichlor-cyclobutan<sup>10,19</sup> (**4**): Durch eine Lösung von 50.0 g (0.23 mol) Dichlorvinylencarbonat<sup>13</sup> (DCVC) in 250 ml absol. Aceton wird während der Bestrahlung bei Raumtemp. ein langsamer Äthylenstrom geleitet. Nach 24 h wird das Lösungsmittel abdestilliert, das auskristallisierende Cycloaddukt **4** abgesaugt und aus 1,2-Dichloräthan umkristallisiert. Aus dem Filtrat von **4** wurden 44 g nicht umgesetztes DCVC zurückgewonnen. **4** Schmp. 54.0°C (farblose Nadeln). Umsatz 12%, bez. auf eingesetztes DCVC. Ausb. 6.0 g (85% des Umsatzes). — IR (KBr):  $\nu_{\text{CO}}$  1900, 1845 und 1820; C—H-Streckschwingungen des Cyclobutanringes 3030 und 2965; Deformationsschwingung des H—C—H-Winkels 1420; Vierring-Deformationsschwingung 1240  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_5\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_3$  (183.0) Ber. C 32.83 H 2.20 Cl 38.75 Gef. C 32.83 H 2.15 Cl 38.86

<sup>19</sup> J. Aretz, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen 1973.