

Chem. Ber. 114, 1287–1296 (1981)

## Photosensibilisierte Addition von Citraconsäureanhydrid an 3,3-Dimethyl-1-butin

Wolfram Mayer, Detlef Wendisch, Liborius Born und Willy Hartmann \*

Zentrale Forschung und Entwicklung, Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Bayer AG, Postfach 116, D-4150 Krefeld-Uerdingen, und  
Zentrale Dienste Forschung, Bayer AG,  
D-5090 Leverkusen-Bayerwerk

Eingegangen am 13. August 1980

Die photosensibilisierte Addition von Citraconsäureanhydrid (CA) an 3,3-Dimethyl-1-butin in Aceton führt zu den isomeren Cyclobutenen **1** und **2** sowie zum 6,6-Dimethyl-2-*cis*,4-*trans*-heptadien-2,3-dicarbonsäure-anhydrid (**3**). Unter den Reaktionsbedingungen photodimerisiert **3** zum thermolabilen Divinylcyclobutan-Derivat **5**, dessen Konstitution aus der Röntgenstrukturanalyse folgt. Für die Bildung der Produkte **1–3** wird ein Reaktionsverlauf mit intermediären Alkyl-Vinyl-1,4-Diradikalen diskutiert. Gemeinsame Zwischenstufe für **2** und **3** ist danach das Diradikal **7**. Der Mechanismus der intramolekularen Disproportionierung von **7** wird durch Isotopenmarkierung ([3-D]CA) aufgeklärt.

### Photosensitized Addition of Citraconic Anhydride to 3,3-Dimethyl-1-butyne

Photosensitized addition of citraconic anhydride (CA) to 3,3-dimethyl-1-butyne in acetone solution gives rise to the isomeric cyclobutenes **1** and **2** as well as to 6,6-dimethyl-2-*cis*,4-*trans*-heptadiene-2,3-dicarboxylic anhydride (**3**). Under the reaction conditions **3** undergoes efficient photochemical cyclodimerization yielding the thermally labile divinylcyclobutane derivative **5**. The constitution of **5** follows from X-ray analysis. The formation of the products **1–3** is discussed in terms of a mechanism with intermediate alkyl vinyl 1,4-diradicals. Diradical **7** is the common precursor of **2** and **3**. The mechanism of the intramolecular disproportionation of **7** is elucidated by isotope labelling ([3-D]CA).

Die photosensibilisierte Addition von Maleinsäureanhydrid an terminale Alkine führt in der Regel zu Cyclobuten-Derivaten<sup>1)</sup>. Ausnahmen sind die Reaktionen mit Acetylen bzw. Propin, bei denen neben Cyclobuten- überraschenderweise auch Bicyclopropyl-Derivate entstehen<sup>1–3)</sup>. Für diese Photoreaktionen haben wir einen mehrstufigen Mechanismus mit intermediärer Bildung von Alkyl-Vinyl-1,4-Diradikalen formuliert<sup>3)</sup>.

Mono- wie dialkylsubstituierte Maleinsäureanhydride sind mit präparativer Zielsetzung ebenfalls photosensibilisiert an terminale Alkine addiert worden<sup>4,5)</sup>. Bei der Addition an Acetylen entstehen außer den erwarteten Cyclobuten-Derivaten acyclische Addukte sowie in einem Fall ein Copolymeres. Die Bildungsweise der Nebenprodukte wurde nicht vollständig geklärt<sup>5)</sup>. In zahlreichen anderen Arbeiten<sup>4)</sup> werden Nebenprodukte, die Rückschlüsse auf den Reaktionsverlauf erlauben würden, nicht erwähnt.

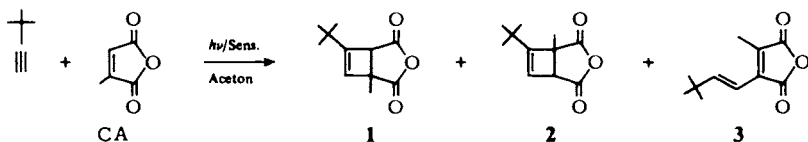
Auch wir haben uns mit der photosensibilisierten Addition alkylsubstituierter Maleinsäureanhydride an terminale Alkine beschäftigt und früheren Untersuchungen folgend<sup>1,3)</sup> uns besonders für den Mechanismus interessiert. Im folgenden berichten wir über die Ergebnisse der Reaktion von Citraconsäureanhydrid (CA) mit 3,3-Dimethyl-1-butin<sup>6)</sup>.

Chem. Ber. 114 (1981)

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1981  
0009–2940/81/0404–1287 \$ 02.50/0

## Ergebnisse und Diskussion

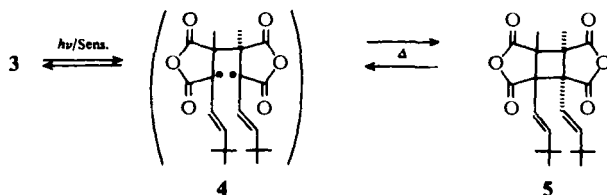
Belichtung einer Lösung von CA und 3,3-Dimethyl-1-buten in Aceton in Gegenwart von Benzophenon bei 25°C liefert in einer Ausbeute von 85% drei Produkte, die sich durch fraktionierende Kristallisation bzw. präparative Gaschromatographie trennen lassen: Schmp. 58–59°C (Addukt **A**), Schmp. 80–81°C (Addukt **B**) und Schmp. 144–145°C (Addukt **C**); das kernresonanzspektroskopisch bestimmte Verhältnis **A**:**B**:**C** beträgt 19:50:31. Den IR-Spektren zufolge sind die isolierten Verbindungen Anhydride. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) von **A** zeigt Absorptionen bei  $\delta = 6.10$  (s, 1H), 3.55 (s, 1H), 1.55 (s, 3H) und 1.10 (s, 9H). Hieraus folgt für **A** Konstitution 1. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ([D<sub>6</sub>]Aceton) von **B** finden sich Signale bei  $\delta = 6.15$  (d, 1H,  $J = 1$  Hz), 3.55 (d, 1H,  $J = 1$  Hz), 1.70 (s, 3H) und 1.11 (s, 9H). Somit handelt es sich bei **B** um das isomere Cyclobuten 2.



Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ([D<sub>6</sub>]Aceton) von **C** treten ebenfalls Signale einer *tert*-Butylgruppe bei  $\delta = 1.05$  und einer Methylgruppe bei  $\delta = 1.50$  auf. Daneben erscheinen Absorptionen zweier Vinylprotonen als AB-System bei  $\delta = 5.36$  und 6.20 mit einer Kopplungskonstanten von  $J = 16.5$  Hz, die für eine *trans*-1,2-disubstituierte Doppelbindung charakteristisch ist. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ([D<sub>6</sub>]Aceton) zeigt die folgenden Signale ( $\delta$ -Werte): 171.15 und 168.58 (Anhydrid-CO), 150.93 (olefin. C,  $\alpha$  zu *tert*-Butyl), 113.76 (olefin. C,  $\beta$  zu *tert*-Butyl), 57.70 und 53.51 (quart. sp<sup>3</sup>-hybrid. C), 34.38 (quart. C von *tert*-Butyl), 29.11 (CH<sub>3</sub> von *tert*-Butyl) und 14.30 (CH<sub>3</sub>). Das UV-Spektrum (CHCl<sub>3</sub>) weist eine Endabsorption auf mit einer Schulter bei  $\lambda = 242$  nm ( $\epsilon = 1000$ ). Die kryoskopische Molmassebestimmung in Benzol liefert einen Wert von 415. Das Addukt **C** ist damit ein aus dem primär gebildeten Dien **3** resultierendes cyclodimeres 1:1-Addukt und nicht, wie in unserer vorläufigen Mitteilung formuliert<sup>6</sup>), das *cis*-Isomere von **3**. Für ein solches Cyclodimeres sind aufgrund der Konstitutions- und Stereoisomerie vier Strukturen denkbar. Während die oben angeführten spektroskopischen Daten keine Zuordnung gestatten, ergibt die Röntgenstrukturanalyse für **C** (s. S. 1292) zweifelsfrei die Konstitution **5**.

Als ein 1,2-Divinylcyclobutan-Derivat ist **5** erwartungsgemäß thermolabil<sup>7,8</sup>). Erhitzt man **5** kurzzeitig über seinen Schmelzpunkt, so spaltet es quantitativ zu **3** (Schmp. 54–55°C). Dessen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ([D<sub>6</sub>]Aceton) zeigt für zwei *trans*-ständige Vinylprotonen ein AB-System bei  $\delta = 6.35$  und 7.14 mit einer Kopplung von 16.5 Hz. Bei  $\delta = 2.13$  erscheint eine Methylgruppe und bei  $\delta = 1.15$  eine *tert*-Butylgruppe. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ([D<sub>6</sub>]Aceton) findet man die folgenden Signale ( $\delta$ -Werte): 166.70 und 165.37 (Anhydrid-CO), 156.29 (olefin. C,  $\alpha$  zu *tert*-Butyl), 137.48 und 136.95 (olefin. C der Ringdoppelbindung), 113.54 (olefin. C,  $\beta$  zu *tert*-Butyl), 35.09 (quart. C von *tert*-Butyl), 28.96 (CH<sub>3</sub> von *tert*-Butyl) und 9.35 (CH<sub>3</sub>). Im UV-Spektrum (CHCl<sub>3</sub>) zeigt **3** eine Absorption mit  $\lambda_{\max} = 313$  nm ( $\epsilon = 11600$ ).

Die Retrosplattung von **5** erfolgt auch in Lösung und ist von 1. Ordnung. Aus kinetischen Messungen mit Hilfe der Differentialthermoanalyse<sup>9)</sup> ergibt sich für die Cycloreversion in Aceton bei 128.2 °C eine Geschwindigkeitskonstante von  $4.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  und eine freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger = 117.0 \text{ kJ/mol}$ . Für *trans*-1,2-Dimethyl-1,2-divinylcyclobutan wurde  $k_{128.2^\circ\text{C}} = 6.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (in *o*-Dichlorbenzol) und  $\Delta G^\ddagger = 123.8 \text{ kJ/mol}$  gemessen<sup>9)</sup>. Die vergleichsweise leichtere Spaltung von **5** ist offensichtlich eine Folge erhöhter Grundzustandsspannung und größerer Resonanzstabilisierung des intermediären Diradikals **4**<sup>8)</sup>.



Belichtet man eine Lösung von **3** in Aceton in Gegenwart von Benzophenon, so dimerisiert **3** in 92proz. Ausbeute zu **5**. Die sorgfältige Analyse des Rohprodukts liefert keinen Hinweis auf die Bildung weiterer Isomerer. Bemerkenswerterweise erfolgt die photosensibilisierte Cyclodimerisierung von **3** erst oberhalb 0 °C (s. Tab. 2). Dieser Befund läßt sich zwanglos erklären, wenn man annimmt, daß auch die Photoreaktion **3** → **5** über das Diradikal **4** verläuft, diese Zwischenstufe zu **3** im Grundzustand rückspaltet und der Ringschluß **4** → **5** eine signifikante Aktivierungsenergie hat<sup>10)</sup>.

Beim zeitlichen Verfolgen der photosensibilisierten Addition von CA an 3,3-Dimethyl-1-butin in Aceton bei 25 °C ergibt sich eine konstante Produktverteilung. Unterbricht man die Belichtung nach ca. 3–5 Stunden, so lassen sich geringe Mengen (< 5%) **3** nachweisen. Auch bei der Durchführung der Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln beobachtet man keinen Einfluß auf die relativen Ausbeuten. In Methylenchlorid, Benzol oder lösungsmittelfrei unterbleibt jedoch überraschenderweise die Dimerisierung von **3** (s. Tab. 1)<sup>11)</sup>.

Tab. 1. Relative Ausbeuten (%)<sup>a)</sup> der photosensibilisierten Addition von CA an 3,3-Dimethyl-1-butin in verschiedenen Lösungsmitteln bei 25 °C

|                      | 1  | 2  | 3  | 5  | 1: (2 + 3) | 1: (2 + 5) |
|----------------------|----|----|----|----|------------|------------|
| Acetonitril          | 18 | 52 |    | 30 |            | 0.22       |
| Aceton               | 19 | 50 |    | 31 |            | 0.23       |
| Essigester           | 18 | 53 |    | 29 |            | 0.22       |
| Methylenchlorid      | 23 | 52 | 25 |    | 0.29       |            |
| Benzol               | 18 | 48 | 34 |    | 0.22       |            |
| 3,3-Dimethyl-1-butin | 23 | 49 | 28 |    | 0.29       |            |

a) Nach 48stdg. Belichtung kernresonanzspektroskopisch bestimmt.

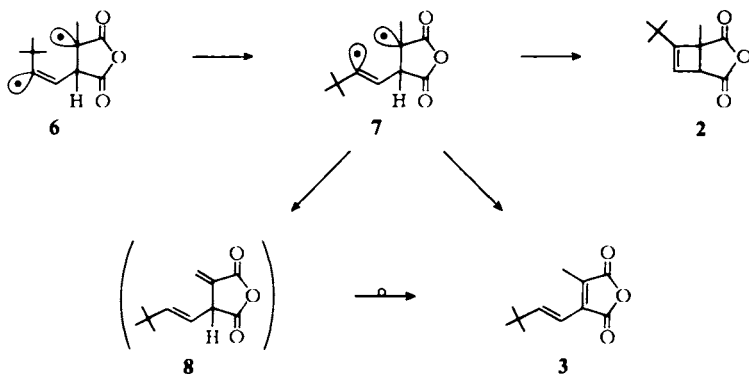
Ohne Einfluß auf das Verhältnis 1: (2 + 3) bzw. 1: (2 + 5) ist die Reaktionstemperatur im Bereich von +54 bis –60 °C. Dagegen ist ein merklicher, wenn auch geringer Temperatureffekt für das Verhältnis 2:3 bzw. 2:5 zu verzeichnen (s. Tab. 2). Man erkennt, daß die Bildung von **3** bzw. **5** mit abnehmender Temperatur auf Kosten der von **2** ansteigt.

Tab. 2. Relative Ausbeuten (%)<sup>a)</sup> der photosensibilisierten Addition von CA an 3,3-Dimethyl-1-buten in Aceton in Abhängigkeit von der Temperatur

| [°C] | 1  | 2  | 3  | 5  | 1: (2 + 3) | 1: (2 + 5) | 2:3  | 2:5  |
|------|----|----|----|----|------------|------------|------|------|
| 54   | 20 | 56 |    | 24 |            | 0.25       |      | 2.33 |
| 45   | 18 | 48 |    | 34 |            | 0.22       |      | 1.41 |
| 25   | 19 | 50 |    | 31 |            | 0.23       |      | 1.61 |
| 0    | 19 | 44 | 37 |    | 0.23       |            | 1.19 |      |
| -20  | 19 | 43 | 38 |    | 0.23       |            | 1.13 |      |
| -60  | 19 | 39 | 42 |    | 0.23       |            | 0.93 |      |

<sup>a)</sup> Nach 48stdg. Belichtung kernresonanzspektroskopisch bestimmt.

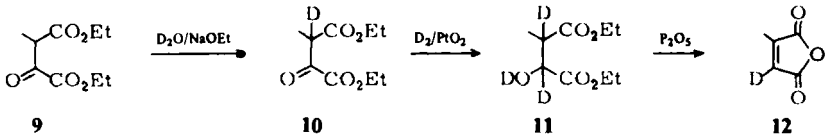
Photochemische [2 + 2]-Cycloadditionen, bei denen ein Reaktand aus einem angeregten Triplettzustand reagiert, sind nach einer allgemein vertretenen Ansicht keine Synchronreaktionen. Vielmehr werden, dem Prinzip der Spinnerhaltung folgend, 1,4-Diradikale als kinetisch wirksame Zwischenstufen postuliert<sup>12)</sup>, in denen die zur Bildung von Produkten im Singulettgrundzustand erforderliche Spininversion stattfindet. Mit diesem Mechanismus wird auch der in vielen Fällen beobachtete Mangel an Stereospezifität erklärt. Nach einer neueren MO-theoretischen Behandlung<sup>13)</sup> der Spinumkehr können Triplett-[2 + 2]-Cycloadditionen unter bestimmten Voraussetzungen durchaus synchron verlaufen. Danach ist der Verlust stereochemischer Information nicht mehr zwingend auf die Bildung von 1,4-Diradikalen zurückzuführen. Als nach wie vor stichhaltige Indizien für das Auftreten solcher Zwischenstufen können hingegen Reaktionen betrachtet werden, bei denen neben den [2 + 2]-Cycloaddukten z. B. Oligomere, Polymere oder Produkte einer En-Reaktion<sup>13, 14)</sup> erhalten werden. Die bei der photosensibilisierten Addition von Maleinsäureanhydrid an Acetylen bzw. Propin beobachtete ungewöhnliche Bildung von Bicyclopropyl-Derivaten neben Cyclobutenen ist ein Beispiel für eine Abfangreaktion einer 1,4-Diradikal-Zwischenstufe<sup>3)</sup>.



Die photosensibilisierte Addition von CA an 3,3-Dimethyl-1-buten erklären wir ebenfalls mit einem Diradikal-Mechanismus. Danach haben das Cyclobuten 2 und das Dien 3 einen gemeinsamen Vorläufer. Nimmt man auch hier einen *trans*-stereospezifischen Angriff<sup>3)</sup> des triplettangeregten CA an die CC-Dreifachbindung an, so entsteht primär das Alkyl-Vinyl-1,4-Diradikal 6. Inversion zum geometrischen Isomeren 7 und anschließende Termination ergibt das Cyclobuten 2. Für die Bildung von 3 durch Dispro-

portionierung des Diradikals **7** sind alternative Wege denkbar. Dabei könnte die H-Wanderung als Dissoziation der mehrfach aktivierten allylischen CH-Bindung und Kombination des H-Atoms mit dem Vinylradikal ablaufen. Es könnte aber auch eine H-Abstraktion aus der CH<sub>3</sub>-Gruppe unter Bildung von **8** mit anschließender 1,3-H-Verschiebung eintreten. Um zwischen diesen Alternativen entscheiden zu können, haben wir die photosensibilisierte Addition von 3-Deuteriocitraconsäureanhydrid (**12**) an 3,3-Dimethyl-1-butin durchgeführt.

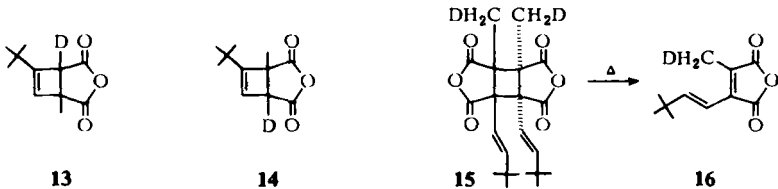
Das Anhydrid **12** wurde wie folgt synthetisiert:



Ausgehend vom 2-(Ethoxalyl)propionsäure-ethylester (**9**) erhält man durch H/D-Austausch den Monodeuterioester **10**. Reduktion von **10** mit D<sub>2</sub>/PtO<sub>2</sub> führt zum tri-deuterierten Ester **11**. Unter Einwirkung von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> geht **11** in **12** (D-Gehalt: 90%) über.

Wird **12** zusammen mit 3,3-Dimethyl-1-butin in Acetonitril in Gegenwart von Benzophenon belichtet, so erhält man die beiden deuterierten Cyclobutene **13** und **14** sowie ein **5** entsprechendes Cycloaddukt im Verhältnis 19: 48: 33. Im NMR-Spektrum findet man zwei CH<sub>2</sub>D-Gruppen, womit diesem Produkt Konstitution **15** zugeschrieben werden muß.

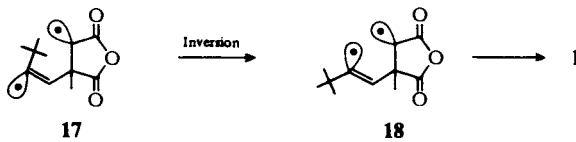
Beim Erhitzen in Substanz oder in Lösung spaltet **15** erwartungsgemäß glatt zu **16**.



Durch die geschilderten Befunde ist der Bildungsweg des Disproportionierungsproduktes **3** bzw. **16** geklärt. In dem Diradikal **7** erfolgt konkurrierend zum Ringschluß eine H-Abstraktion aus der zur Carbonylgruppe α-ständigen CH<sub>3</sub>-Gruppe, die zum Dien **8** führt. **8** erleidet eine 1,3-H-Verschiebung zu **3**. Diese Isomerisierung muß offensichtlich sehr rasch eintreten, da wir bei Belichtungen selbst bei -60°C keine Hinweise für die Existenz von **8** fanden. Es ist noch offen, ob es sich bei dieser außerordentlich leichten H-Wanderung **8** → **3** um eine thermische Reaktion oder aber um eine auch denkbare photochemisch induzierte 1,3-sigmatrope Verschiebung handelt.

Die Disproportionierung **7** → **8** → **3** ist im Vergleich zur Termination **7** → **2** bei tiefen Temperaturen begünstigt (s. Tab. 2). Demnach hat die Disproportionierung eine um ca. 1 – 2 kcal/mol niedrigere Aktivierungsenergie als der Ringschluß. Ein vergleichbares Beispiel ist die photosensibilisierte Addition von Dichlorvinylencarbonat an Isobuten, bei der ebenfalls die Disproportionierung eines 1,4-Radikals gegenüber dessen Ringschluß bei tiefen Temperaturen begünstigt ist<sup>15)</sup>.

Wie das Produktverhältnis 1:(2 + 3) bzw. 1:(2 + 5) zeigt, dominiert die Kopf/Kopf-Addition (s. Tab. 1 und 2). Diese Regioselektivität kann mehrere Gründe haben und ist eng verknüpft mit dem Mechanismus der Bildung von 1. Da hierzu jedoch noch wichtige Informationen fehlen, kann eine Diskussion jetzt nur spekulativ geführt werden. Unterstellt man, daß 1 ebenfalls über ein intermediäres 1,4-Diradikal gemäß  $17 \rightarrow 18 \rightarrow 1$  entsteht, dann könnten sterische Effekte bei der Knüpfung der ersten neuen  $\sigma$ -Bindung bestimmend sein. Eine andere Ursache für die beobachtete Orientierung könnte auch die größere Stabilität des höhersubstituierten Diradikals 7 sein. In diesem Fall müßte im Übergangszustand der Addition von triplettangeregtem CA der Radikalcharakter schon signifikant entwickelt sein. Die Regioselektivität als Folge unterschiedlicher Rückspaltungen der diradikalischen Zwischenstufen halten wir aufgrund der Temperaturunabhängigkeit des Produktverhältnisses 1:(2 + 3) bzw. 1:(2 + 5) für wenig wahrscheinlich. Nicht auszuschließen ist, daß der Bildung von 7 und 17 Exciplexe<sup>16)</sup> vorgelagert sind und daß deren relative Energieinhalte die Selektivität kontrollieren. Solche Exciplexe können sich dann in ihren Gesamtdipolmomenten nicht stark unterscheiden, da man sonst einen Einfluß des Solvens auf die Regioselektivität<sup>17)</sup> hätte finden müssen.



### Röntgenstrukturanalyse von 5

Das Cyclodimere 5 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/b$  mit den Gitterkonstanten  $a = 1187.1$  (2) pm,  $b = 1184.2$  (2) pm,  $c = 1628.6$  (2) pm,  $\alpha = 75.42$  (2)°,  $V = 2215.6$  (5)  $\times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_{\text{röntg.}} = 1.16_4$  g/cm<sup>3</sup>. Die Kristallgröße betrug etwa  $0.5 \times 0.4 \times 0.3$  mm.

Die Intensitäten von 2283 unabhängigen Reflexen wurden auf einem STOE-Zweikreisdiffraktometer erfaßt (graphit-monochromatisierte Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Drehachse:  $a$ ,  $\omega$ -scan,  $\sin \Theta_{\text{max}}/\lambda = 0.005$  pm<sup>-1</sup>). Die Daten wurden in der üblichen Weise ohne Berücksichtigung der Absorption korrigiert. 321 Reflexe wurden nicht mit in die Verfeinerung einbezogen, da ihre Impulsausbeute unter der des Untergrundes lag. Die Kristallstrukturbestimmung mit Hilfe des MULTAN-Programmes<sup>18)</sup> erbrachte die Positionen aller Nichtwasserstoffatome mit Ausnahme der drei Methyl-C-Atome 20, 21 und 22, die stärkeren Temperaturbewegungen ausgesetzt sind. Die Positionen dieser drei Atome wurden über geometrische Betrachtungen mit dem Programm XANADU<sup>19)</sup> bestimmt. Auf diese Weise wurden auch die Lagen der Wasserstoffatome ermittelt. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (eigenes Programm LSQ) wurde mit einem  $R$ -Wert von 0.065 beendet.

Abb. 1 zeigt die Numerierung der Atome, wie sie in Tab. 3 (Atomparameter) und Tab. 4 (Bindungsabstände und -winkel) verwendet wird. Die ausgedehnten thermischen Ellipsoide in den *tert*-Butylresten (Abb. 2) zeigen, daß diese Gruppen nur schwach im Gitter fixiert sind. Alle vier Torsionswinkel des Cyclobutanringes liegen bei 9°. Beide Anhydridringe besitzen maximale Abweichungen von ihren besten Ebenen von 5 pm und bilden jeweils einen Winkel von 70.5° mit der besten Ebene des Cyclobutanringes. Die Torsionswinkel in den Vinylengruppen betragen 173° bzw. 176°.

Tab. 3. Atomparameter von 5 (alle Werte  $\times 1000$ ). Die Temperaturfaktoren sind gemäß den Beziehungen  $\exp[-U_{iso} 8\pi^2(\sin \Theta/\lambda)^2]$  und  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2 U_{12}hka^*b^* + \dots)]$  erklärt

| Atome | X       | Y       | Z       | $U_{iso}$ | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{12}$ | $U_{13}$ | $U_{23}$ |
|-------|---------|---------|---------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| O 1   | 386(3)  | 505(3)  | 448(2)  |           | 70(2)    | 67(2)    | 53(2)    | -10(2)   | -1(2)    | -31(2)   |
| O 2   | 415(3)  | 204(3)  | 262(2)  |           | 90(3)    | 69(2)    | 85(3)    | -7(2)    | 4(2)     | -46(2)   |
| O 3   | 272(3)  | 366(3)  | 522(2)  |           | 99(3)    | 98(3)    | 55(2)    | -10(2)   | 19(2)    | -24(2)   |
| O 4   | 490(3)  | 622(3)  | 349(2)  |           | 91(3)    | 59(2)    | 89(3)    | -24(2)   | 8(2)     | -29(2)   |
| O 5   | 481(3)  | 351(3)  | 161(2)  |           | 101(3)   | 107(3)   | 54(2)    | -7(3)    | 7(2)     | -36(2)   |
| O 6   | 359(4)  | 85(5)   | 384(3)  |           | 118(4)   | 92(2)    | 137(4)   | -21(2)   | 32(3)    | -31(2)   |
| C 1   | 328(4)  | 764(4)  | 378(3)  |           | 54(3)    | 55(3)    | 48(3)    | -2(3)    | 1(2)     | -16(2)   |
| C 2   | 391(4)  | 460(4)  | 513(3)  |           | 58(3)    | 53(3)    | 51(3)    | -2(3)    | -1(3)    | -13(2)   |
| C 3   | 486(4)  | 367(4)  | 308(3)  |           | 57(3)    | 63(3)    | 55(3)    | -4(3)    | 6(3)     | -21(3)   |
| C 4   | 430(4)  | 279(4)  | 384(3)  |           | 55(3)    | 59(3)    | 59(3)    | -4(3)    | 3(3)     | -16(3)   |
| C 5   | 431(4)  | 541(4)  | 366(3)  |           | 61(3)    | 49(3)    | 62(3)    | 1(3)     | -5(3)    | -20(3)   |
| C 6   | 521(4)  | 407(4)  | 436(3)  |           | 66(3)    | 64(3)    | 55(3)    | 1(3)     | -0(3)    | -21(3)   |
| C 7   | 463(4)  | 314(4)  | 233(3)  |           | 57(3)    | 76(3)    | 66(3)    | 3(3)     | 4(3)     | -39(3)   |
| C 8   | 396(4)  | 176(4)  | 349(3)  |           | 70(4)    | 62(3)    | 91(4)    | 4(3)     | 11(3)    | -32(3)   |
| C 9   | 211(4)  | 323(4)  | 356(3)  |           | 56(3)    | 67(3)    | 75(3)    | -11(3)   | 4(3)     | -34(3)   |
| C10   | 493(5)  | 237(4)  | 467(3)  |           | 77(4)    | 79(4)    | 61(3)    | 1(3)     | -5(3)    | -3(3)    |
| C11   | 337(4)  | 526(4)  | 232(3)  |           | 75(4)    | 63(3)    | 53(3)    | -4(3)    | 7(3)     | -8(3)    |
| C12   | 385(5)  | 611(5)  | 178(4)  |           | 83(4)    | 108(5)   | 73(4)    | 16(4)    | 10(3)    | 8(3)     |
| C13   | 348(6)  | 677(5)  | 90(3)   |           | 129(5)   | 103(4)   | 56(3)    | 33(4)    | 5(4)     | -9(3)    |
| C14   | 607(4)  | 402(4)  | 313(3)  |           | 54(3)    | 79(4)    | 53(3)    | -4(3)    | 3(3)     | -19(3)   |
| C15   | 679(4)  | 428(4)  | 250(3)  |           | 62(3)    | 75(4)    | 65(3)    | -11(3)   | 6(3)     | -16(3)   |
| C16   | 798(4)  | 470(4)  | 252(3)  |           | 59(3)    | 73(4)    | 81(4)    | -10(3)   | 13(3)    | -14(3)   |
| C17   | 333(9)  | 805(6)  | 89(5)   |           | 289(*)   | 99(5)    | 101(5)   | 54(6)    | 26(6)    | 12(4)    |
| C18   | 235(9)  | 638(7)  | 71(5)   |           | 259(*)   | 160(7)   | 97(5)    | -2(7)    | -87(7)   | 13(5)    |
| C19   | 872(7)  | 396(10) | 211(8)  |           | 96(7)    | 306(*)   | 448(*)   | -57(7)   | 110(9)   | -263(*)  |
| C20   | 427(12) | 657(11) | 27(5)   |           | 394*     | 380*     | 163(7)   | 245(*)   | 120(9)   | 72(6)    |
| C21   | 838(7)  | 471(9)  | 337(5)  |           | 105(6)   | 348*     | 109(6)   | -119(7)  | -10(5)   | -46(7)   |
| C22   | 804(8)  | 589(8)  | 190(6)  |           | 174(9)   | 210(9)   | 176(8)   | -115(8)  | -27(7)   | 56(7)    |
| H 1   | 154(57) | 587(34) | 355(25) | 55        |          |          |          |          |          |          |
| H 2   | 212(34) | 305(31) | 305(23) | 44        |          |          |          |          |          |          |
| H 3   | 184(37) | 252(33) | 400(25) | 59        |          |          |          |          |          |          |
| H 4   | 513(34) | 302(32) | 489(23) | 43        |          |          |          |          |          |          |
| H 5   | 451(36) | 192(35) | 497(25) | 53        |          |          |          |          |          |          |
| H 6   | 563(39) | 192(37) | 457(27) | 67        |          |          |          |          |          |          |
| H 7   | 267(35) | 496(32) | 219(24) | 49        |          |          |          |          |          |          |
| H 8   | 452(36) | 618(36) | 184(26) | 62        |          |          |          |          |          |          |
| H 9   | 626(35) | 404(33) | 369(24) | 47        |          |          |          |          |          |          |
| H10   | 652(40) | 412(40) | 190(29) | 86        |          |          |          |          |          |          |
| H11   | 285(67) | 797(58) | 126(43) | 178       |          |          |          |          |          |          |
| H12   | 435(46) | 788(43) | 56(31)  | 94        |          |          |          |          |          |          |
| H13   | 330(55) | 846(49) | 29(36)  | 132       |          |          |          |          |          |          |
| H14   | 306(51) | 587(46) | 32(35)  | 114       |          |          |          |          |          |          |
| H15   | 179(51) | 389(46) | 83(34)  | 114       |          |          |          |          |          |          |
| H16   | 214(54) | 686(47) | 13(35)  | 126       |          |          |          |          |          |          |
| H17   | 864(36) | 346(34) | 285(25) | 53        |          |          |          |          |          |          |
| H18   | 845(79) | 365(70) | 189(50) | 229       |          |          |          |          |          |          |
| H19   | 956(68) | 446(60) | 209(45) | 186       |          |          |          |          |          |          |
| H20   | 428(34) | 698(31) | 37(23)  | 43        |          |          |          |          |          |          |
| H21   | 462(33) | 590(63) | 35(47)  | 199       |          |          |          |          |          |          |
| H22   | 382(65) | 690(58) | -18(43) | 173       |          |          |          |          |          |          |
| H23   | 767(**) | 529(98) | 361(72) | 385       |          |          |          |          |          |          |
| H24   | 815(65) | 414(58) | 374(42) | 170       |          |          |          |          |          |          |
| H25   | 904(44) | 505(41) | 334(30) | 87        |          |          |          |          |          |          |
| H26   | 785(67) | 541(58) | 146(43) | 177       |          |          |          |          |          |          |
| H27   | 790(38) | 618(35) | 251(26) | 60        |          |          |          |          |          |          |
| H28   | 880(51) | 623(47) | 184(34) | 116       |          |          |          |          |          |          |

\* Bereichsüberschreitung in den Standardabweichungen.

CB 269/80 Tab.3

Tab. 4. Bindungsabstände und -winkel von 5

|             |           |    |                  |           |                    |           |
|-------------|-----------|----|------------------|-----------|--------------------|-----------|
| O 1 - C 5   | 137,7(5)  | pm | C 5 - O 1 - C 6  | 112,6(4)° | O 1 - C 6 - C 1    | 109,7(4)° |
| O 1 - C 6   | 136,7(5)  |    | C 7 - O 2 - C 8  | 112,7(4)  | O 3 - C 6 - C 1    | 128,3(4)  |
| O 2 - C 7   | 138,7(6)  |    | C 2 - C 1 - C 4  | 90,0(3)   | O 2 - C 7 - O 5    | 120,2(4)  |
| O 2 - C 8   | 137,6(6)  |    | C 2 - C 1 - C 6  | 104,7(4)  | O 2 - C 7 - C 3    | 109,4(4)  |
| O 3 - C 6   | 119,0(6)  |    | C 2 - C 1 - C 9  | 120,5(4)  | O 5 - C 7 - C 3    | 130,3(5)  |
| O 4 - C 5   | 117,0(6)  |    | C 4 - C 1 - C 6  | 108,8(4)  | O 2 - C 8 - O 6    | 121,4(5)  |
| O 5 - C 7   | 130,3(6)  |    | C 4 - C 1 - C 9  | 109,7(4)  | O 2 - C 8 - C 4    | 109,5(4)  |
| O 6 - C 8   | 117,7(6)  |    | C 6 - C 1 - C 9  | 111,7(4)  | O 6 - C 8 - C 4    | 129,2(5)  |
| C 1 - C 2   | 155,5(6)  |    | C 1 - C 2 - C 3  | 89,3(3)   | C 2 - C 11 - C 12  | 124,0(5)  |
| C 1 - C 4   | 158,2(6)  |    | C 1 - C 2 - C 5  | 102,6(4)  | C 11 - C 12 - C 13 | 130,6(5)  |
| C 1 - C 6   | 151,4(6)  |    | C 1 - C 2 - C 11 | 121,3(4)  | C 12 - C 13 - C 17 | 108,9(5)  |
| C 1 - C 9   | 151,8(6)  |    | C 3 - C 2 - C 5  | 110,3(4)  | C 12 - C 13 - C 18 | 110,1(6)  |
| C 2 - C 3   | 159,6(6)  |    | C 3 - C 2 - C 11 | 117,7(4)  | C 12 - C 13 - C 20 | 109,6(6)  |
| C 2 - C 5   | 153,6(6)  |    | C 5 - C 2 - C 11 | 112,7(4)  | C 17 - C 13 - C 18 | 105,3(6)  |
| C 2 - C 11  | 149,9(6)  |    | C 2 - C 3 - C 4  | 89,4(3)   | C 17 - C 13 - C 20 | 114,3(7)  |
| C 3 - C 4   | 135,7(6)  |    | C 2 - C 3 - C 7  | 110,0(4)  | C 18 - C 13 - C 20 | 108,7(7)  |
| C 3 - C 7   | 135,8(6)  |    | C 2 - C 3 - C 14 | 118,1(4)  | C 3 - C 14 - C 15  | 126,9(4)  |
| C 3 - C 14  | 150,6(6)  |    | C 4 - C 3 - C 7  | 103,5(4)  | C 14 - C 15 - C 16 | 127,6(5)  |
| C 4 - C 8   | 152,8(7)  |    | C 4 - C 3 - C 14 | 120,5(4)  | C 15 - C 16 - C 19 | 107,6(6)  |
| C 4 - C 10  | 150,8(7)  |    | C 7 - C 3 - C 14 | 112,6(4)  | C 15 - C 16 - C 21 | 114,3(5)  |
| C 11 - C 12 | 128,9(7)  |    | C 1 - C 4 - C 3  | 89,8(3)   | C 15 - C 16 - C 22 | 106,9(5)  |
| C 12 - C 13 | 150,9(8)  |    | C 1 - C 4 - C 8  | 108,6(4)  | C 19 - C 16 - C 21 | 111,7(6)  |
| C 13 - C 17 | 152,3(10) |    | C 1 - C 4 - C 10 | 120,4(4)  | C 19 - C 16 - C 22 | 102,6(6)  |
| C 13 - C 18 | 147,7(10) |    | C 3 - C 4 - C 8  | 104,3(4)  | C 21 - C 16 - C 22 | 112,9(6)  |
| C 13 - C 20 | 146,0(13) |    | C 3 - C 4 - C 10 | 120,0(4)  |                    |           |
| C 14 - C 15 | 130,0(7)  |    | C 8 - C 4 - C 10 | 110,9(4)  |                    |           |
| C 15 - C 16 | 150,1(7)  |    | O 1 - C 5 - O 4  | 121,0(4)  |                    |           |
| C 16 - C 19 | 151,1(12) |    | O 1 - C 5 - C 2  | 108,8(4)  |                    |           |
| C 16 - C 21 | 146,3(10) |    | O 4 - C 5 - C 2  | 129,2(4)  |                    |           |
| C 16 - C 22 | 151,5(11) |    | O 1 - C 6 - O 3  | 122,0(4)  |                    |           |

CB 269/80 Tab.4

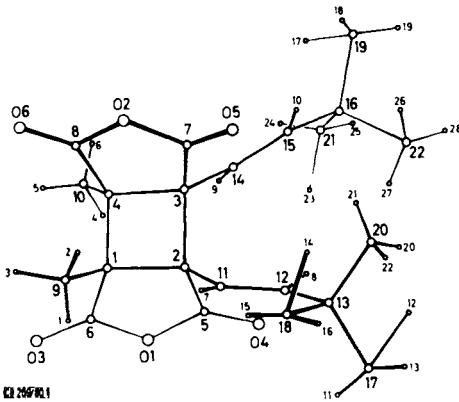


Abb. 1 (links). ORTEP-Darstellung von **5** mit Numerierung der Atome. Die Blickrichtung steht senkrecht auf der durch die ersten drei Cyclobutan-C-Atome gebildeten Ebene

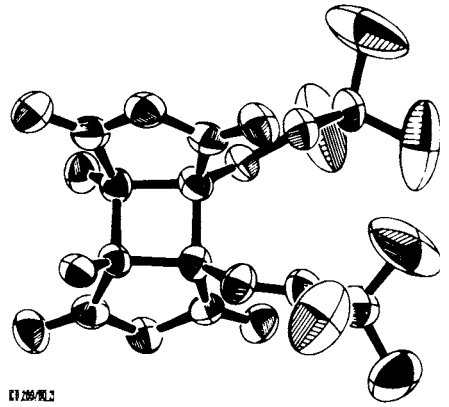


Abb. 2 (rechts). ORTEP-Zeichnung der thermischen Ellipsoide von **5** (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 41%). Die Orientierung des Moleküls ist dieselbe wie in Abb. 1

Herrn Dr. H.-G. Heine danken wir für zahlreiche anregende Diskussionen. Herrn Dr. H. Dörr gilt unser Dank für die Durchführung der kinetischen Messungen.

## Experimenteller Teil

**Belichtungen:** Quecksilberhochdruckbrenner Philips HPK 125 W in Tauchlampenapparaturen mit methanolgekühltem Lampenschacht aus Pyrex-Glas; Kühlaggregat Ultra-Kryomat K 90 W, Meßgeräte Lauda KG. –  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian XL-100-15; Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$  bzw.  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ; Standard: Tetramethylsilan (TMS). Varian A 60 sowie Bruker WP 60 für analytische Zwecke. –  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Varian XL-100-15 (25.2 MHz) und Bruker WH 360 (90.52 MHz); Lösungsmittel:  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ; Standard: TMS. – IR-Spektren: KBr-Preßlinge, Perkin-Elmer-Spektrometer 521. – UV-Spektren: Hitachi-Perkin-Elmer 124. – Gaschromatographische Analysen: Perkin-Elmer 116 E; Säule (2 m  $\times$  0.6 cm) mit 20% Apiezon L und 2%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; temperaturprogrammiert 8  $^\circ\text{C}/\text{min}$ , Trägergas Helium, Einspritzblock-Temperatur 250  $^\circ\text{C}$ . – Präparative Trennung: Hupe APG 402; Glassäule (3 m  $\times$  1.3 cm) mit Silikonöl 2001; programmiert 10  $^\circ\text{C}/\text{min}$ , Trägergas Helium (30 ml/min). – Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

**Photosensibilisierte Addition von CA an 3,3-Dimethyl-1-butin:** 22.4 g (0.20 mol) CA, 48.0 g (0.58 mol) 3,3-Dimethyl-1-butin und 1.0 g Benzophenon in 200 ml trockenem Aceton wurden 72 h bei 25  $^\circ\text{C}$  belichtet. Die Lösung wurde i. Vak. bei 12 Torr eingedampft. 34.0 g (33.0 g = 85%) ölig, teilweise kristalliner Rückstand, der nach GC- und NMR-Analyse außer Benzophenon 1 *r*, 4 *t*-Bis(*trans*-3,3-dimethyl-1-butenyl)-2 *c*, 3 *t*-dimethyl-1,2:3,4-cyclobutan-tetracarbonsäuredianhydrid (**5**) (31%), 3-*tert*-Butyl-2-methyl-3-cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-anhydrid (**2**) (50%) und 3-*tert*-Butyl-1-methyl-3-cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-anhydrid (**1**) (19%) enthielt. Fraktionierendes Kristallisieren aus Ether/Petrolether lieferte 7.0 g **5** und 8.0 g **2**. Aus den Mutterlaugen wurde durch präparative gaschromatographische Trennung **1** rein erhalten.

**1:** Schmp. 58 – 59  $^\circ\text{C}$  (Ether/Petrolether).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (194.2) Ber. C 68.02 H 7.27 O 24.71 Gef. C 68.1 H 7.2 O 24.7

**2:** Schmp. 80 – 81  $^\circ\text{C}$  (Ether/Petrolether).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (194.2) Ber. C 68.02 H 7.27 O 24.71 Gef. C 67.9 H 7.2 O 25.0



5: Schmp. 144 – 145 °C (Ether/Petrolether).

$C_{22}H_{28}O_6$  (388.5) Ber. C 68.02 H 7.27 O 24.71 Gef. C 68.1 H 7.3 O 25.0

Bei der Durchführung der photosensibilisierten Addition von CA in verschiedenen Lösungsmitteln und zur zeitlichen Verfolgung der Reaktion wurden die gleichen Stoffkonzentrationen wie im präparativen Ansatz gewählt. Für die Kontrolle der Produktzusammensetzung wurden jeweils nach 5 h Proben entnommen und kernresonanzspektroskopisch analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 und 2 aufgeführt.

6,6-Dimethyl-2-cis,4-trans-heptadien-2,3-dicarbonsäure-anhydrid (3): 1.0 g 5 wurde 5 min auf 150 °C erhitzt. Nach Abkühlen und Erstarren wurde aus n-Pentan umkristallisiert. Ausb. 950 mg (95%) Kristalle. Schmp. 54 – 55 °C.

$C_{11}H_{14}O_3$  (194.2) Ber. C 68.02 H 7.27 O 24.71

Gef. C 68.3 H 7.2 O 24.7

Molmasse 205 (dampfdruckosmometr. in DMSO)

Zur Retrosplattung von 5 in Lösung wurde 1.0 g 5 in 50 ml trockenem Benzol 12 h zum Rückfluß erhitzt. Ausb. an 3 quantitativ.

Photosensibilisierte Cyclodimerisierung von 3: 2.0 g 3 und 1.0 g Benzophenon in 150 ml trockenem Aceton wurden 24 h bei 25 °C belichtet. Nach Eindampfen verblieben farblose Kristalle, die aus Ether/Petrolether umkristallisiert wurden. Ausb. 1.84 g (92%) 5. Schmp. 143 – 145 °C.

[2-D]-2-(Ethoxalyl)propionsäure-ethylester (10): 100.0 g (0.49 mol) 2-(Ethoxalyl)propionsäure-ethylester (9)<sup>20</sup>, 100 ml D<sub>2</sub>O und 1.0 g Natriumethanolat wurden 4 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Abdestillieren von ca. 50 ml Wasser erfolgte eine Phasentrennung. Die organische Phase wurde getrocknet und i. Vak. destilliert. Ausb. 87.0 g (87%) 10. Sdp. 66 °C/0.2 Torr,  $n_D^{20} = 1.4280$ . Der Deuterierungsgrad betrug ca. 70%. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.22 (t, J = 6.2 Hz; 3 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.34 (t, J = 6.2 Hz; 3 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.37 (s; 3 H, CH<sub>3</sub>), 4.09 (q, J = 6.2 Hz; 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.25 (q, J = 6.2 Hz; 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

$C_9H_{13}DO_3$  (203.2) Ber. C 53.19 H/D 7.44 O 39.36 Gef. C 53.8 H/D<sup>21)</sup> 7.1 O 39.2

2-[D]Hydroxy-3-methyl-[2,3-D]bernsteinsäure-diethylester (11): 100.0 g (0.49 mol) 10 wurden in Gegenwart von 2.0 g PtO<sub>2</sub> in 200 ml trockenem Essigsäure-ethylester bei 45 °C und einem Anfangsdruck von 38 bar D<sub>2</sub> reduziert. Die D<sub>2</sub>-Aufnahme betrug 98%. Nach Abfiltrieren vom Katalysator und Eindampfen wurde der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 85.0 g (84%) 11. Sdp. 83 – 85 °C/0.8 Torr,  $n_D^{20} = 1.4303$ . – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.22 (t, J = 6.2 Hz; 3 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.25 (s; 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (t, J = 6.2 Hz; 3 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.06 (q, J = 6.2 Hz; 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.15 (q, J = 6.2 Hz; 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

$C_9H_{13}D_3O_3$  (207.3) Ber. C 52.16 H/D 9.24 O 38.60 Gef. C 52.7 H/D<sup>21)</sup> 7.5 O 38.6

[3-D]Citraconsäureanhydrid (12): 100.0 g (0.48 mol) 11 und 20.0 g (0.14 mol) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wurden in ca. 30 min auf 190 °C erhitzt und 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde i. Vak. destilliert. Ausb. 35.0 g (64%) 12. Sdp. 39 °C/0.3 Torr,  $n_D^{20} = 1.4650$ . Der Deuterierungsgrad betrug 90%. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.2 (s, CH<sub>3</sub>).

$C_5H_3DO_3$  (113.1) Ber. C 53.10 H/D 4.46 O 42.44 Gef. C 53.1 H/D<sup>21)</sup> 4.8 O 41.5

Photosensibilisierte Addition von 12 an 3,3-Dimethyl-1-butin: 5.0 g (0.44 mol) 12, 2.0 g Benzophenon und 48.0 g (0.58 mol) 3,3-Dimethyl-1-butin in 180 ml trockenem Acetonitril wurden 48 h bei 25 °C belichtet. Nach Eindampfen i. Vak. 9.1 g (2.1 g Gewichtszunahme = 82%) öliges, z. T. kristalliner Rückstand, der lt. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aus 19% [2-D]-1 (13), 48% [1-D]-2 (14) und 33% [2,3-Dimethyl-D<sub>2</sub>]-5 (15) bestand. Fraktionierendes Kristallisieren aus Ether/Petrolether erbrachte reines 15. Schmp. 144 – 147 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.06 (s; 9 H, CH<sub>3</sub>), 1.44 (s;

2H, CH<sub>2</sub>D), 5.25 (d; *J* = 16.5 Hz; 1H, tBu-CH=CH, 6.15 (s; *J* = 16.5 Hz, 1H, tBu-CH=CH).

C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>D<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (390.5) Ber. C 67.67 H/D 7.74 O 24.59 Gef. C 68.0 H/D<sup>21)</sup> 7.1 O 24.5

[1-D<sub>1</sub>]-6,6-Dimethyl-2-cis,4-trans-heptadien-2,3-dicarbon säure-anhydrid (16): 1.0 g 15 wurden 5 min auf 150 °C erhitzt. Nach Abkühlen und Erstarren wurde aus n-Pentan umkristallisiert. Ausb. 910 mg (91%) 16. Schmp. 53–55 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.14 (s; 9H, CH<sub>3</sub>), 2.13 (s; 2H, CH<sub>2</sub>D), 6.15 (d; *J* = 16.4 Hz; 1H, tBu-CH=CH), 7.14 (d; *J* = 16.4 Hz; 1H, tBu-CH=CH).

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>DO<sub>3</sub> (195.2) Ber. C 67.67 H/D 7.74 O 24.59 Gef. C 67.7 H/D<sup>21)</sup> 7.0 O 24.7

- 1) W. Hartmann, Chem. Ber. **102**, 3974 (1969).
- 2) P. G. Fuss, Dissertation, Univ. Bonn 1967; G. Koltzenburg, P. G. Fuss und J. Leitich, Tetrahedron Lett. **1966**, 3409.
- 3) W. Hartmann, Chem. Ber. **104**, 2864 (1971).
- 4) G. Maier, Angew. Chem. **86**, 491 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 425 (1974).
- 5) H.-D. Scharf und J. Mattay, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 772.
- 6) Vorläufige Mitteil.: W. Mayer, D. Wendisch und W. Hartmann, Tetrahedron Lett. **1977**, 1277.
- 7) G. S. Hammond und C. De Boer, J. Am. Chem. Soc. **86**, 899 (1964).
- 8) D. J. Trecker und J. P. Henry, J. Am. Chem. Soc. **86**, 902 (1964).
- 9) R. A. Baxter, Thermal Analysis, S. 65, Academic Press, New York 1969; R. L. Reed, L. Weber und B. S. Gottfried, Ind. Eng. Chem., Fundam. **4**, 38 (1965); C. Filliatre, B. Maillard und J. J. Villenave, Thermochem. Acta **30**, 83 (1979).
- 10) P. G. Bauslaugh, Synthesis **1970**, 287; R. O. Loufy und P. de Mayo, J. Am. Chem. Soc. **99**, 3559 (1977).
- 11) Eine Deutung dieses Lösungsmittelleffektes muß einer eingehenderen Untersuchung der photosensibilisierten Cyclodimerisierung von **3** vorbehalten bleiben.
- 12) R. S. H. Liu und G. S. Hammond, J. Am. Chem. Soc. **89**, 4936 (1967); P. de Mayo, J.-P. Pete und M. Tchir, Can. J. Chem. **46**, 2535 (1968); P. D. Bartlett, R. Helgeson und O. A. Wersel, Pure Appl. Chem. **16**, 187 (1968); W. L. Dilling, Chem. Rev. **66**, 373 (1966); **69**, 845 (1969); W. L. Dilling, T. E. Tabor, F. P. Boer und P. P. North, J. Am. Chem. Soc. **92**, 1399 (1970); P. D. Bartlett, Q. Rev., Chem. Soc. **24**, 473 (1970).
- 13) S. S. Shaik, J. Am. Chem. Soc. **101**, 3184 (1979).
- 14) G. Kaupp, in Methoden der organischen Chemie (Houben/Weyl/Müller), 4. Aufl., Photochemie I, S. 360, Thieme, Stuttgart 1975.
- 15) H.-D. Scharf, Angew. Chem. **86**, 567 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 520 (1974).
- 16) M. Gordon und W. R. Ware, The Exciplex, Ed. Academic Press, New York 1975; R. A. Caldwell und D. Creed, Acc. Chem. Res. **13**, 45 (1980).
- 17) B. D. Challand und P. de Mayo, Chem. Commun. **1968**, 982.
- 18) P. Main und Mitarbeiter, MULTAN 78, a system of computer programs for the automatic solution of crystal structures, Universities York and Louvain 1978.
- 19) P. Roberts und G. Sheldrick, persönliche Mitteilung 1973.
- 20) R. F. B. Cox und S. M. Mc Elvain, Org. Synth., Coll. Vol. II, 272.
- 21) Coulometrisch als Wasser bestimmt.

[269/80]