

wird das Lösungsmittel in einem Rotationsverdampfer zum größten Teil entfernt. Der Rückstand wird zweimal mit zusammen 20 ml 5-proz. NaHCO₃-Lösung und einmal mit Äther gewaschen und im Vakuum über P₂O₅ getrocknet. Das Rohprodukt enthielt laut IR-Spektrum 98–99 % (1). Zur Reinigung wurde es in Dichlormethan gelöst und die Lösung schnell filtriert, um Spuren Jodosylbenzol und/oder Jodylbenzol zu entfernen. Das Lösungsmittel wurde schnell verdampft und das Produkt im Vakuum getrocknet.

Warnung: Alle (Dibenzoyldioxyjod)benzole (1) sind im trockenen Zustand explosiv; sie sollten weder mit Metallspateln berührt noch erhitzt werden.

Eingegangen am 27. Juli 1970 [Z 255]

[*] Dr. B. Plesničar
Oddelek za Kemijo, Univerza v Ljubljani,
Murnikova 6, Ljubljana (Jugoslawien)

Prof. Dr. G. A. Russell
Department of Chemistry, Iowa State University
Ames, Iowa 50010 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation unterstützt.

[1] R. Bell u. K. J. Morgan, J. Chem. Soc. 1960, 1209.

[2] D. H. Hey, J. M. Stirling u. G. H. Williams, J. Chem. Soc. 1956, 1475.

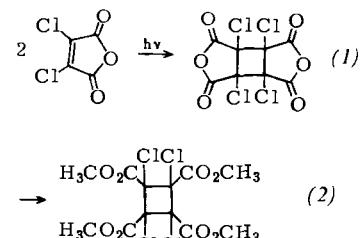
[1,2,3,4-Tetrakis(methoxycarbonyl)cyclobutadien]-tetracarbonylmolybdän[**]

Von H. D. Scharf und K. R. Stahlke [*]

Vor einiger Zeit beschrieben wir die photochemische (2 + 2)-Cyclodimerisierung von Dichlor- und Dibrommaleinsäureimiden in Dioxan^[1]. Unter den dabei angewandten Konzentrationen (0.2 M Lösungen) treten bei den entsprechenden Maleinsäureanhydriden keine Dimerisierungsprodukte auf.

Wir fanden nun, daß eine konzentrierte Lösung von Dichlormaleinsäureanhydrid in Aceton (optimale Konzentration 2.5–3 mol/l) bei der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 290$ nm^[2] bei Raumtemperatur ein dimeres Dichlormaleinsäureanhydrid (1) ergibt, Fp = 280 °C (Dioxan)^[3]; IR-Spektrum: $\tilde{\nu} = 1800$ (C=O), 1880 (C=O), 785 cm⁻¹ (C—Cl).

Da die Reaktion durch Triplet-Quencher nicht gelöscht wird und nur ein Isomeres von (1) entsteht, nehmen wir an, daß es sich um eine Singulett-Reaktion handelt. Wegen der sehr kleinen Lebensdauer singulettangeregter Moleküle ist es verständlich, daß die Dimerisation nur in konzentrierten Lösungen zu beobachten ist.

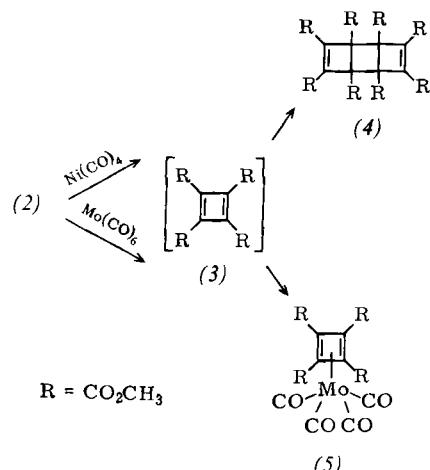


Aus (1) läßt sich mit Diazomethan der Tetramethylester (2) herstellen, Fp = 106 °C (Methanol); IR-Spektrum: $\tilde{\nu} = 2840$ (Methyl-Streckschwingung), 1750 (C=O), 1250 (C—O—C), 710 cm⁻¹ (C—Cl); ¹H-NMR-Spektrum: $\tau = 6.15$ (s)^[4].

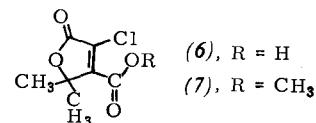
Es war interessant, den Einfluß elektronegativer Substituenten^[5], hier der Estergruppierung, auf die Stabilität des Cyclobutadien-Systems zu untersuchen. Bei der Enthalogenierung von (2) mit Ni(CO)₄ konnten wir nur den Tricyclus (4) erhalten, Fp = 158 °C (Methanol); IR-Spek-

trum: $\tilde{\nu} = 1730$ (C=O), 1630 cm⁻¹ (C=C); ¹H-NMR-Spektrum: $\tau = 6.14$ (12 H/s), 6.30 (12 H/s).

Bei der Enthalogenierung von (2) mit Mo(CO)₆ gelingt es, das Tetrakis(methoxycarbonyl)cyclobutadien (3) in geringen Mengen als Tetracarbonylmolybdän-Komplex (5) abzufangen. Die leuchtend roten, quadratischen Kristalle schmelzen bei 180–182 °C (Methanol); IR-Spektrum: $\tilde{\nu} = 1910$ und 1990 cm⁻¹ (symmetrische und antisymmetrische CO-Schwingung)^[6]; ¹H-NMR-Spektrum: $\tau = 6.5$ (s).



Dem bei längerer Bestrahlung von Dichlormaleinsäureanhydrid auftretenden Nebenprodukt (6), Fp = 104–105 °C (CCl₄), ordnen wir aufgrund der Spektren^[7] die Struktur der α -Chlordehydroterebinsäure zu. Die Säure (6) läßt sich mit Diazomethan zu (7) verestern. Die Bildung von (6) erinnert an die unter ähnlichen Bedingungen ablaufende Synthese der Terebinsäure aus Isopropanol und Maleinsäure^[8].



1,2,3,4-Tetrachlorcyclobutan-tetracarbonylsäuredianhydrid (1)

52 g mehrfach sublimiertes Dichlormaleinsäureanhydrid in 100 ml wasserfreiem Aceton werden drei Tage bestrahlt^[2]; danach wird das Dimere (1) abfiltriert und aus wasserfreiem Dioxan umkristallisiert. Durch 200-stündiges Bestrahen des Filtrats läßt sich die Ausbeute auf insgesamt 6 g (12 %) steigern. Die Ausbeute hängt von der Sauberkeit des Dichlormaleinsäureanhydrids ab.

Eingegangen am 31. Juli 1970 [Z 265]

[*] Prof. Dr. H. D. Scharf und Dipl.-Chem. K. R. Stahlke
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
51 Aachen, Prof.-Pirlet-Straße 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] H. D. Scharf u. F. Korte, Chem. Ber. 98, 764 (1965).

[2] Hg-Hochdruckbrenner HPK 125 Philips, Pyrexfilter.

[3] Die Elementaranalysen der Verbindungen (1)–(7) sind in Einklang mit den angegebenen Strukturen.

[4] Varian-A 60-Kernresonanzgerät, Lösungsmittel CCl₄ oder CDCl₃, TMS interner Standard.

[5] Siehe auch R. Criegee u. R. Huber, Chem. Ber. 103, 1862 (1970).

[6] R. A. Friedel u. J. Wender, J. Amer. Chem. Soc. 77, 3951 (1955).

[7] Beide Substanzen ergeben im Massenspektrum als Basismasse M—CO. Wir danken Herrn Dr. A. W. Fehlhaber, Bonn, für die Aufnahme der Massenspektren.

[8] G. O. Schenk u. G. Koltzenburg, Angew. Chem. 69, 177 (1957).