

GÜNTHER OTTO SCHENCK, WILLY HARTMANN
und REINHARD STEINMETZ

**Vierringsynthesen durch photosensibilisierte
Cycloaddition von Dimethylmaleinsäureanhydrid an Olefine**

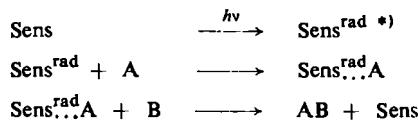
Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie,
Mülheim/Ruhr

(Eingegangen am 28. Juli 1962)

Die durch Benzophenon photosensibilisierte Cycloaddition von Dimethylmaleinsäureanhydrid an Thiophen und sieben Olefine verschiedener Typen führt glatt zu Cyclobutanderivaten. Das Trichloräthylen-Dimethylmaleinsäureanhydrid-Addukt geht durch HCl-Abspaltung in ein Cyclobutenderivat über, dessen Isomerisierung α,α' -Dimethyl- β,β' -dichlor-muconsäure liefert.

In der durch Carbonylverbindungen photosensibilisierten Cycloaddition ungesättigter Verbindungen, die wir erstmals für die Addition von Maleinsäureanhydrid an Aromaten¹⁾ beschrieben, haben wir ein vielseitig anwendbares und präparativ ergiebiges photochemisches Reaktionsprinzip für die Synthese von Cyclobutan- und Cyclobutenderivaten gefunden.

Die Wirkung des Photosensibilisators (Sens) beruht in den von uns bisher untersuchten Fällen nicht auf einer rein physikalischen Energieübertragung vom angeregten Sensibilisator auf eines oder beide der Cycloaddition unterliegenden Substrate A und B. Die Photosensibilisation erfolgt vielmehr als Zwischenreaktionskatalyse über Photoaddukt-Biradikale (Sens^{rad}..A) und entspricht damit ganz dem Prinzip der rein biradikalischen photosensibilisierten O₂-Übertragungsreaktion²⁾.



Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich vor allem mit der Erweiterung der durch Benzophenon photosensibilisierten Cycloaddition von Dimethylmaleinsäureanhydrid (I = A) an verschiedene Substrattypen B.

Wegen der Benzol-Ähnlichkeit des Thiophens versuchten wir die Addition von Dimethylmaleinsäureanhydrid an Thiophen. Wie früher gefunden, lässt sich I an Benzol photochemisch nicht addieren; stattdessen dimerisiert I zum Tetramethylcyclobutan-tetracarbonsäuredianhydrid³⁾. Belichtet man jedoch I in Thiophen in

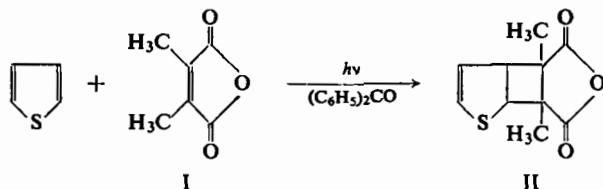
*) Sens^{rad} steht als Sammelbegriff für den ersten angeregten Singulett- und Tripletzustand.

1) G. O. SCHENCK und R. STEINMETZ, Tetrahedron Letters [London] No. 21, 1 [1960].

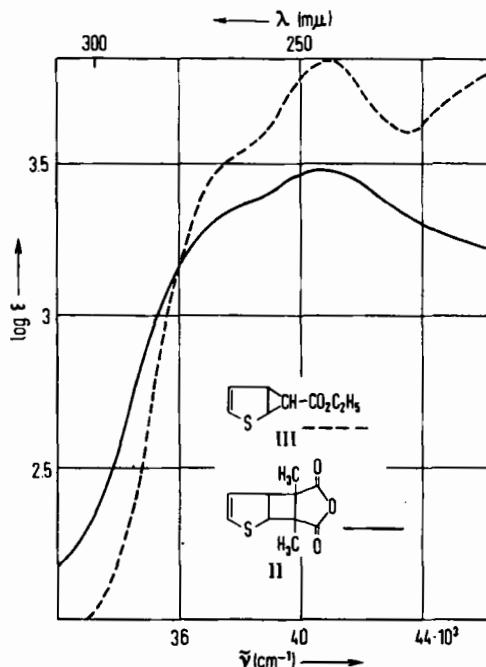
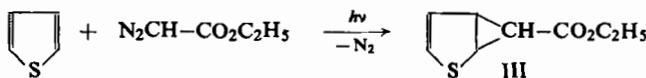
2) G. O. SCHENCK, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64**, 997 [1960].

3) G. O. SCHENCK, W. HARTMANN, S.-P. MANNSFELD, W. METZNER und C. H. KRAUCH, Chem. Ber. **95**, 1642 [1962].

Gegenwart von Benzophenon als Sensibilisator, so erhält man ein 1 : 1-Addukt. Wie bei der Reaktion von I mit Furan³⁾ findet auch hier keine Anlagerung vom Diels-Alder-Typ statt. Dem in guter Ausbeute leicht zugänglichen Thiophen-Addukt ordnen wir die dem Additionsprodukt von I an Furan analoge Konstitution II zu:



Die Formulierung II mit Thienoläther-Struktur wird durch das UV-Spektrum gestützt (vgl. Abbild.). Einen völlig analogen Absorptionsverlauf fanden wir bei 4-Thia-bicyclo[3.1.0]Δ²-hexen-carbonsäure-(6)-äthylester (III)⁴⁾, den wir durch Photolyse von Diazoessigsäure-äthylester in Thiophen dargestellt hatten⁵⁾.



UV-Spektren der Thiophen-Addukte II (—) und III (-----) in Methanol

⁴⁾ W. STEINKOPF und H. ANGESTAD-JENSEN, Liebigs Ann. Chem. 428, 154 [1922].

⁵⁾ G. O. SCHENCK und R. STEINMETZ, Angew. Chem. 70, 504 [1958].

Photosensibilisierte Addition von Dimethylmaleinsäureanhydrid an Thiophen sowie cyclische und acyclische Olefine

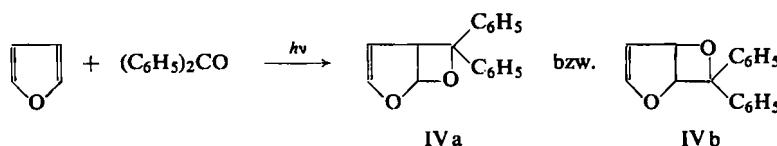
B	A	AB	Schmp. °C	Bil- dungs- geschw. *)	Ausb. % d.Th.
Thiophen	I		6,7-Dimethyl-4-thia-bicyclo-[3.2.0]hepten-2,7-dicarboxylic acid anhydride	158-159	0.22
	II		7,8-Dimethyl-bicyclo[4.2.0]octan-2,7-dicarboxylic acid anhydride	66-68	0.94
Cyclohexen	I		1,2,3ξ-Trimethyl-3-[2,2-dimethylpropyl]-cyclobutan-dicarbonsäure-(7,8)-anhydrid (1,2)-anhydrid	100-102	0.7
2,4,4-Trimethyl-penten-(1)	I		1,2,3,3,4,4-Hexamethyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1,2)-anhydrid	85	0.56
Tetramethyl-äthylen	I				-

1-Chlor-2-methyl-propen-(1)	I		1.2.3.3-Tetramethyl-4- ξ -chlor-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid	159-160	0.3	66
<i>cis</i> -1,2-Dichlor-äthylen	I		1.2-Dimethyl-3,4-dichlor-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid	142	0.26	77.5
<i>trans</i> -1,2-Dichlor-äthylen	I		<i>cis</i> , <i>cis</i> , <i>trans</i> -1,2-Dimethyl-3,4-dichlor-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid	110-111	0.20	64.5
Trichloräthylen	I		1.2-Dimethyl-3,3,4- ξ -trichlor-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid	172-173	0.77	90

• in Mole. 10⁻³/Std. mit Sensibilisator.

Das bei der Darstellung von II als Sensibilisator fungierende Benzophenon ließ sich ebenso wie bei der photosensibilisierten Addition von Maleinsäureanhydrid an Benzol quantitativ zurückgewinnen. Eine Photoaddition von Benzophenon an Thiophen oder Benzol findet selbst in Abwesenheit olefinischer Substrate nicht statt.

Belichtet man jedoch Benzophenon in dem weniger aromatischen Furan, so findet quantitativ 1:1-Addition zu IV statt.



Die in IV für 2,3-Dihydro-furane charakteristische IR-Absorption bei 6.20μ ($1613/\text{cm}^6$) schließt eine 1,4-Addition der Ketogruppe aus. IV nimmt bei der katalytischen Hydrierung 1 Mol. H_2 auf. Wegen der Säureempfindlichkeit des Hydrierungsproduktes von IV geben wir der Formulierung IVa den Vorzug.

Die Addition an Furan überrascht, da weder Cyclohexen noch Cyclohexadien-(1,3)⁷⁾ eine entsprechende Additionsbereitschaft aufweisen. Bisher war die Bildung von Trimethylenoxyden nur in Reaktionen mit tri- und tetrasubstituierten Äthylenen beobachtet worden^{8,9)}.

Die photosensibilisierte Addition von I ist jedoch nicht auf Thiophen und Furan beschränkt. Neben acyclischen und cyclischen Mono-olefinen (2.4.4.-Trimethyl-penten-(1), Tetramethyläthylen, Cyclohexen) sind auch acyclische Mono- und Poly-halogenolefine (1-Chlor-2-methyl-propen-(1), *cis*-1.2-Dichlor-äthylen, *trans*-1.2-Di-chlor-äthylen, Trichloräthylen) der Cycloaddition mit Dimethylmaleinsäureanhydrid zugänglich (vgl. Tab.). Die Olefinkomponente kann gleichzeitig als Lösungsmittel dienen. Bemerkenswerterweise lässt sich I an Tetrachloräthylen nicht addieren, während die entsprechende Reaktion mit Tetramethyläthylen glatt verläuft. Aus *cis*- und *trans*-1.2-Dichlor-äthylen entstehen mit I zwei stereoisomere 1.2-Dimethyl-3.4-dichlor-cyclobutan-dicarbonsäureanhydride. Diese für die Deutung der Mechanismen wichtige Verhaltensweise werden wir im Zusammenhang mit den entsprechenden Additionen halogenierter Olefine an Maleinsäureanhydrid abhandeln.

Um die Cyclobutanstruktur der Additionsprodukte an einem weiteren Beispiel sicherzustellen, haben wir das Photoaddukt V aus Trichloräthylen und I näher untersucht. Wie hieran gezeigt wird, können solche Cycloadditionen an halogenierte Olefine auch geeignete Ausgangsprodukte für Cyclobutene liefern. So lässt sich aus V glatt 1 Mol. HCl abspalten unter Bildung der 1.2-Dimethyl-3.4-dichlor- Δ^3 -cyclobuten-dicarbonsäure-(1.2) (VI), die mit Diazomethan den Dimethylester VII liefert. Reduktion von VII führt zur gleichen Bis-hydroxymethylverbindung IX, die auch aus V über VIII darstellbar ist.

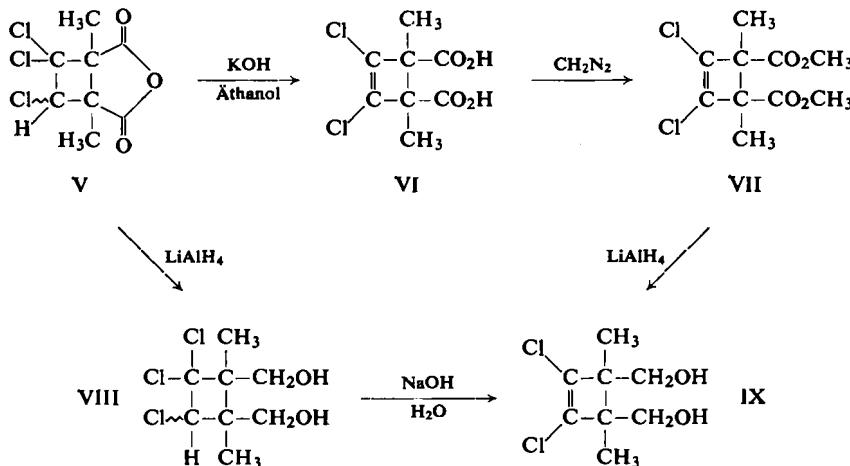
⁶⁾ R. STEINMETZ, Diplomarb., Univ. Göttingen 1958.

7) G. O. SCHENCK und Mitarbb., unveröffentlicht.

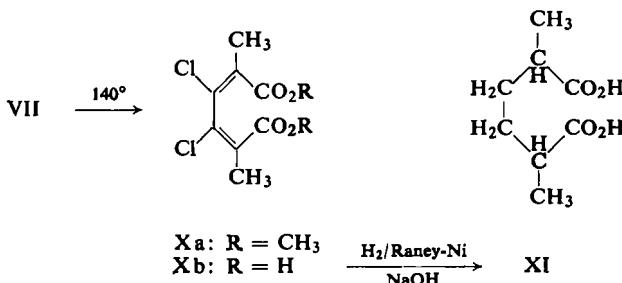
8) E. PATERNÓ und G. CHIEFFI, *Gazz. chim. ital.* **39**, 341 [1909].

9) G. BÜCHI, C. G. INMAN und E. S. LIPINSKY, J. Amer. chem. Soc. 76, 4327 [1954].

VI ist gegenüber Ozon bei -60° völlig stabil. Der Nachweis der Cyclobutenstruktur von VI bzw. dessen Dimethylester VII gelang jedoch durch die für Cyclobutene charakteristische thermische Isomerisierung zu Butadienen¹⁰⁾, die nach E. VOGEL¹¹⁾



besonders leicht dann eintritt, wenn mesomeriefähige Substituenten in α -Stellung zur Doppelbindung vorhanden sind. Erhitzt man nun VII 20 Min. auf 140° , so tritt quantitativ Isomerisierung zum Dimethylester Xa der α,α' -Dimethyl- β,β' -dichlor-mucon-säure ein. Verseifung liefert die freie Säure Xb.



Die Konstitution Xb wurde durch Hydrierung zur *meso*- α,α' -Dimethyl-adipinsäure (XI) und deren Vergleich mit einem authent. Präparat¹²⁾ bewiesen.

Um die von uns vermutete *trans*-Stellung von Cl- und CO₂H-Gruppe in Xb chemisch nachzuweisen, nutzten wir eine von C. A. GROB¹³⁾ aufgefundene Fragmentierungs-

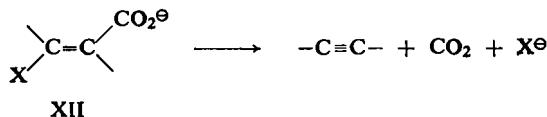
10) J. D. ROBERTS und C. W. SAUER, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3925 [1949].

11) Liebigs Ann. Chem. **615**, 14 [1958]; Fortschr. chem. Forsch. **3**, 430 [1957].

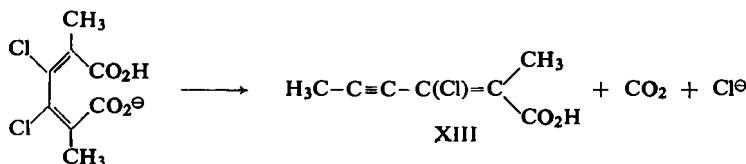
12) W. A. NOYES und L. P. KYRIAKIDES, J. Amer. chem. Soc. **32**, 1057 [1910].

13) Bull. Soc. chim. France 1960, 1360; C. A. GROB und F. OSTERMAYER, Helv. chim. Acta **45**, 1119 [1962].

reaktion α,β -ungesättigter Carbonsäuren der allgemeinen *trans*-Struktur XII. Diese lassen sich in alkalischem Medium unter Bildung von Acetylenen decarboxylieren, wenn $X = \text{Br}$ bzw. $\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ ¹⁴⁾ ist.



Mit $X = \text{Cl}$ entstand dementsprechend (allerdings unter wesentlich schärferen Bedingungen) aus dem Mononatriumsalz von Xb die 2-Chlor-1-methyl-penten-(1)-in-(3)-carbonsäure-(1) (XIII), die wir spektroskopisch charakterisierten.



BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Belichtungen erfolgten unter Stickstoff in Apparaturen mit wassergekühltem Lampentauchschatz aus Solidex¹⁵⁾. Während der Belichtungen mit dem Quecksilber-Hochdruckbrenner Philips HPK 125 W wurde mit einem Magnetrührer gerührt.

Zur Isolierung von nicht umgesetztem Dimethylmaleinsäureanhydrid und Benzophenon wurden die nach Abtrennen der Addukte verbliebenen Rückstände in wenig Benzol aufgenommen und an Siliagel chromatographiert. Beim Eluieren mit Benzol/Cyclohexan (1 : 1) ließ sich aus den ersten Fraktionen Benzophenon neben wenig hellgelbem Öl gewinnen. Aus den folgenden Fraktionen konnte das nicht umgesetzte Dimethylmaleinsäureanhydrid (Schmp. 93–95° aus Cyclohexan) isoliert werden.

Die angegebenen Schmelzpunkte sind korrigiert.

6.7-Dimethyl-4-thia-bicyclo[3.2.0]Δ²-hepten-dicarbonsäure-(6.7)-anhydrid (II): 6 g I und 4 g Benzophenon in 150 ccm Thiophen (Merck, Darmstadt) wurden 48 Stdn. bei 20° bestrahlt. Nach Eindampfen der gelbbraunen Reaktionslösung verblieb ein schwarzbrauner schmieriger Rückstand. Beim Aufnehmen in wenig Äther blieben 2.8 g (80% d. Th., bez. auf umgesetztes I) II ungelöst. Sublimation bei 130°/0.2 Torr lieferte farblose Prismen vom Schmp. 158–159°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}$ (210.2) Ber. C 57.14 H 4.80 S 15.22 Gef. C 57.51 H 5.10 S 14.57
Mol.-Gew. 190 (nach RAST in Campher)

Äquiv.-Gew. 106 (titriert gegen Phenolphthalein), ber. 105

3.9 g I und 3.7 g Benzophenon wurden zurückgewonnen.

7.8-Dimethyl-bicyclo[4.2.0]octandicarbonsäure-(7.8)-anhydrid: Nach 24 stdg. Bestrahlung bei 60° von 6 g I und 4 g Benzophenon in 180 ccm Cyclohexen und Abziehen des Cyclohexens

¹⁴⁾ I. FLEMMING und J. HARLEY-MASON, Proc. chem. Soc. [London] 1961, 245.

¹⁵⁾ G. O. SCHENCK, Dechema Monogr. 24, 105 [1955].

verblieben 12.7 g eines hellgelben Öls. Nach Aufnehmen in wenig absol. Äther wurde das Addukt in der Kälte mit Petroläther ausgefällt und aus Äther/Petroläther umkristallisiert. 4.7 g farblose Blättchen (95% d. Th., bez. auf umgesetztes I), Schmp. 66–68°.

$C_{12}H_{16}O_3$ (208.3) Ber. C 69.21 H 7.74 Gef. C 69.16 H 7.66
Mol.-Gew. 192 (kryoskop. in Dimethylsulfoxid)

Daneben wurden 3.0 g I und 3.8 g Benzophenon, wie beschrieben, isoliert. Unter sonst gleichen Bedingungen, jedoch ohne Sensibilisator, bildeten sich 1.5 g Additionsprodukt.

Nach Auflösen des Adduktes in kalter 2n NaOH ließ sich mit verd. Salzsäure die Dicarbonsäure ausfällen. Schmp. 188–189° (aus Wasser). Die Substanz sublimiert ab 160°.

$C_{12}H_{18}O_4$ (226.3) Ber. C 63.70 H 8.02 Gef. C 63.92 H 8.00
Mol.-Gew. 207 (nach RAST in Campher)
Äquiv.-Gew. 113.5 (titriert gegen Phenolphthalein), ber. 113.1

Bis-[p-brom-phenacylester]: Schmp. 158°.

$C_{28}H_{28}Br_2O_6$ (620.3) Ber. C 54.21 H 4.55 Br 25.76 Gef. C 53.86 H 4.73 Br 25.54
Mol.-Gew. 569 (nach RAST in Campher)

1.2.3ξ-Trimethyl-3-[2.2-dimethyl-propyl]-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid: Ein gleichartiger Ansatz wie im vorhergehenden Beispiel in 150 ccm *2.4.4-Trimethyl-penten-(1)* (Chemische Werke Hüls, Marl) wurde 45 Stdn. bei 20° bestrahlt. Die übliche Aufarbeitung lieferte ein hellgelbes Öl. Nach Aufnehmen in Äther und Zugabe von Petroläther erhielt man 7.2 g (98% d. Th., bez. auf umgesetztes I) farblose Kristalle. Schmp. 100–102° (aus Methanol/Wasser).

$C_{14}H_{22}O_3$ (238.3) Ber. C 70.55 H 9.31 Gef. C 70.31 H 9.39
Mol.-Gew. 245 (nach RAST in Campher)

2.15 g I und 3.45 g Benzophenon wurden, wie beschrieben, zurückgewonnen.

1.2.3.3.4.4-Hexamethyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid: 8 g I und 4 g Benzophenon in 150 ccm *Tetramethyläthylen* wurden 24 Stdn. bei 50° bestrahlt. Nach Abziehen des Tetramethyläthyleins verblieben 13.3 g eines hellgelben Öls. Nach Aufnehmen in 80 ccm 2n NaOH, Ausäthern und Ansäuern mit 2n HCl wurde der Niederschlag abfiltriert und aus Methanol/Wasser umkristallisiert. 2.8 g farblose Nadeln, die ab 85° sublimieren.

$C_{12}H_{18}O_3$ (210.3) Ber. C 68.54 H 8.63 Gef. C 68.72 H 8.52
Mol.-Gew. 190 (kryoskop. in Dimethylsulfoxid)

1.2.3.3-Tetramethyl-4ξ-chlor-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid: 6 g I und 4 g Benzophenon in 150 ccm *1-Chlor-2-methyl-propen-(1)* (Chemische Werke Hüls) wurden 30 Stdn. bei 20° bestrahlt. Nach Eindampfen der braunen Reaktionslösung blieben 11.6 g eines braunen Öls zurück. Durch Aufnehmen in Äther und Zugabe von Petroläther (40–60°) schieden sich leicht verunreinigte Kristalle ab. Aus wenig Äther kamen 2.2 g (66% d. Th., bez. auf umgesetztes I) farblose Nadeln. Schmp. 159–160°. Die Substanz sublimiert ab 120°.

$C_{10}H_{13}ClO_3$ (216.7) Ber. C 55.43 H 6.05 Cl 16.36 Gef. C 55.38 H 6.00 Cl 16.21
Mol.-Gew. 205 (nach RAST in Campher)

Daneben ließen sich 4.05 g I und 3.1 g Benzophenon zurückgewinnen. Aus einem Ansatz wie oben, jedoch ohne Benzophenon, wurden innerhalb von 30 Stdn. 0.24 g Additionsprodukt erhalten.

1.2-Dimethyl-3.4-dichlor-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid: Eine Lösung von 3 g I und 4 g Benzophenon in 150 ccm *cis-1.2-Dichlor-äthylen* (Aldrich Chemicals Comp.) wurde 24 Stdn. bei 10° bestrahlt. Die gelbbraune Reaktionslösung hinterließ nach Abdampfen des

Dichloräthylens einen dunkelbraunen, zähen Rückstand. Nach Aufnehmen in 50 ccm Äther und Stehenlassen mit 50 ccm Petroläther (60–80°) schieden sich 1.1 g (77% d. Th., bez. auf umgesetztes I) ab, die, aus Chloroform umkristallisiert, bei 142° schmolzen.

$C_8H_8Cl_2O_3$ (223.1) Ber. C 43.08 H 3.62 Cl 31.79 Gef. C 43.17 H 3.65 Cl 31.90
Mol.-Gew. 233 (kryoskop. in Dimethylsulfoxid)

2.2 g I blieben unumgesetzt und ließen sich neben 3.5 g Benzophenon durch Chromatographie isolieren. Unter sonst gleichen Versuchsbedingungen, jedoch ohne Benzophenon, entstanden 0.8 g Addukt.

cis, cis, trans-1,2-Dimethyl-3,4-dichlor-cyclobutan-dicarbonsäure-(1,2)-anhydrid: Nach der Belichtung (24 Stdn., 10°) von 3 g I und 4 g Benzophenon in 150 ccm *trans*-1,2-Dichloräthylen (Aldrich Chemicals Comp.) waren 160 mg eines Stoffes ausgefallen, der als *dimeres I*³⁾ identifiziert wurde. Die Aufarbeitung wie vorstehend lieferte 0.8 g (64% d. Th., bez. auf umgesetztes I) Additionsprodukt. Schmp. 110–111° (aus Benzol).

$C_8H_8Cl_2O_3$ (223.1) Ber. C 43.08 H 3.62 Cl 31.79 Gef. C 42.86 H 3.68 Cl 31.74
Mol.-Gew. 229 (kryoskop. in Dimethylsulfoxid)

Misch-Schmp. der beiden stereoisomeren Dichlorcyclobutanderivate 95–143°. 2.3 g I und 3.0 g Benzophenon wurden zurückgewonnen. Ohne Sensibilisator bei sonst gleicher Arbeitsweise wurde kein Additionsprodukt erhalten.

1,2-Dimethyl-3,3,4,5-trichlor-cyclobutan-dicarbonsäure-(1,2)-anhydrid (V): 8 g I und 4 g Benzophenon in 150 ccm Trichloräthylen (Merck, Darmstadt) wurden 32 Stdn. bei 10° bestrahlt. Während der Belichtung färbte sich die Lösung braun; gleichzeitig fielen 70 mg einer Substanz aus, die als *dimeres I*³⁾ identifiziert wurde. Nach Abdestillieren des Trichloräthylens verblieb eine dunkelbraune Masse. Aufnehmen in 75 ccm Äther, Einengen und Abkühlen lieferte 5.6 g V (90% d. Th., bez. auf umgesetztes I). Schmp. 172–173° (aus Äther).

$C_8H_7Cl_3O_3$ (257.5) Ber. C 37.31 H 2.74 Cl 41.31 Gef. C 37.41 H 2.80 Cl 41.05
Mol.-Gew. 250 (kryoskop. in Dimethylsulfoxid)

4.95 g I und 3.2 g Benzophenon ließen sich durch Chromatographie zurückgewinnen.

Ein gleicher Ansatz wie oben belichtet, jedoch ohne Benzophenon, ergab 3.6 g V.

1,2-Dimethyl-3,4-dichlor-Δ³-cyclobuten-dicarbonsäure-(1,2) (VI): Zu einer Lösung von 17 g V in 50 ccm absol. Äthanol wurde eine Lösung von 18 g KOH in 150 ccm absol. Äthanol in 10 Min. zugetropft. Anschließend wurde 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt, filtriert und der Niederschlag mit 30 ccm Wasser versetzt. Nach Ansäuern mit 15 ccm konz. Salzsäure fielen 11.4 g VI (72% d. Th.) vom Schmp. 172° (aus Äther/Petroläther) aus.

$C_8H_8Cl_2O_4$ (239.1) Ber. C 40.20 H 3.37 Cl 29.67 Gef. C 40.34 H 3.41 Cl 30.49
Mol.-Gew. 240 (nach RAST in Campher)

Bei der HCl-Abspaltung mittels Kaliumäthylat-Lösung bildete sich neben der freien Säure VI auch deren Äthylhalbester vom Schmp. 108°.

$C_{10}H_{12}Cl_2O_4$ (267.1) Ber. C 44.96 H 4.53 Cl 26.55 OC_2H_5 16.87
Gef. C 44.94 H 4.62 Cl 26.66 OC_2H_5 16.52
Mol.-Gew. 269 (nach RAST in Campher)

Dimethylester VII: Aus VI mittels Diazomethans, Ausb. quantitativ. Schmp. 96–97° (aus Äther).

$C_{10}H_{12}Cl_2O_4$ (267.1) Ber. C 44.96 H 4.53 Cl 26.55 OCH_3 21.79
Gef. C 45.27 H 4.52 Cl 27.86 OCH_3 23.22
Mol.-Gew. 253 (nach RAST in Campher)

Die *LiAlH₄*-Reduktion des Dimethylesters *VII* lieferte in 49-proz. Ausb. *IX*, Schmp. 76–78°. Nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch mit *IX* aus *VIII*.

1,2-Dimethyl-1,2-bis-hydroxymethyl-3,3,4-E-trichlor-cyclobutan (*VIII*): Zu einer Suspension von 420 mg *LiAlH₄* in 100 ccm absol. Äther wurde die Lösung von 2.6 g *V* in absol. Äther innerhalb von 15 Min. unter Rühren zugetropft. Nach 30 Min. langem Belassen bei Raumtemp., Zugabe von 50 ccm gesätt. NH₄Cl-Lösung und Filtration wurde die Ätherphase zweimal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels blieben 220 mg *VIII* (8.8% d. Th.) vom Schmp. 203° (Zers., aus Äther/Petroläther) zurück.

C₈H₁₃Cl₃O₂ (247.6) Ber. C 38.82 H 5.29 Cl 42.98 Gef. C 38.77 H 5.26 Cl 42.49
Mol.-Gew. 277 (kryoskop. in Dimethylsulfoxid)

1,2-Dimethyl-1,2-bis-hydroxymethyl-3,4-dichlor-Δ³-cyclobuten (*IX*): 200 mg *VIII* wurden in 20 ccm 2*n* NaOH 10 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Der nach dem Erkalten abfiltrierte Niederschlag ergab aus Wasser oder Petroläther 23 mg *IX* in farblosen Blättchen vom Schmp. 76–78°, nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch mit *IX* aus *VII*.

C₈H₁₂Cl₂O₂ (211.1) Ber. C 45.52 H 5.73 Cl 33.59 Gef. C 45.66 H 5.81 Cl 33.14
Mol.-Gew. 215 (kryoskop. in Dimethylsulfoxid)

a,a'-Dimethyl-β,β'-dichlor-muconsäure-dimethylester (*Xa*): 2 g *VII* wurden 20 Min. im Ölbad auf 140° erhitzt und anschließend i. Hochvak. destilliert. In quantitativ. Ausb. entstand *Xa*. Sdp._{0,2} 53–54°, d₄²⁰ 1.252 (Mikrobest.), n_D²⁰ 1.4989.

C₁₀H₁₂Cl₂O₄ (267.1) Ber. C 44.96 H 4.53 Cl 26.55 OCH₃ 21.79
Gef. C 45.07 H 4.66 Cl 26.68 OCH₃ 23.18
Mol.-Gew. 266 (kryoskop. in Benzol)

a,a'-Dimethyl-β,β'-dichlor-muconsäure (*Xb*): 2 g *Xa* wurden mit 10 ccm 2*n* NaOH 25 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten schied sich beim Ansäuern mit konz. Salzsäure ein hellgelbes Öl ab, das beim Anreiben kristallisierte. Abpressen auf Ton lieferte 1.5 g *Xb* (84% d. Th.). Schmp. 164–165° (aus Benzol).

C₈H₈Cl₂O₄ (239.0) Ber. C 40.20 H 3.37 Cl 29.67 Gef. C 40.47 H 3.36 Cl 29.80
Mol.-Gew. 219 (kryoskop. in Dimethylsulfoxid)

Hydrierung von *Xb* zur meso-*a,a'-Dimethyl-adipinsäure (*XI*)*: 2.4 g *Xb* und 4 g NaOH in 125 ccm Methanol wurden unter Zusatz von 2 Spatelspitzen Raney-Nickel 3^{1/2} Stdn. bei Raumtemp. im Autoklaven (160 atü H₂) geschüttelt, anschließend noch eine weitere Stde. bei 80° hydriert. Abfiltrieren des Katalysators und Eindampfen i. Vak. (12 Torr) ergab einen farblosen Rückstand, der in 30 ccm Wasser aufgenommen und mit konz. Salzsäure angehäuft wurde. 1.35 g (77% d. Th.) farblose Prismen vom Schmp. 142–143° (aus Wasser), Lit.¹²⁾: 143°. Der Misch-Schmp. mit authent. *meso-a,a'-Dimethyl-adipinsäure* war ohne Depression. Die IR-Spektren zeigten völlige Übereinstimmung.

2-Chlor-1-methyl-penten-(1)-in-(3)-carbonsäure-(1) (*XIII*): 240 mg *Xb* in 10 ccm 0.1*n* NaOH wurden im Bombenrohr 75 Min. auf 240° erhitzt. Nach Abkühlen, Ansäuern mit konz. Salzsäure und Einengen schieden sich farblose Nadeln ab (Ausb. bis 10%). Schmp. 124–126° (aus Wasser).

C₇H₇ClO₂ (158.6) Ber. C 53.01 H 4.45 Cl 22.36 Gef. C 52.99 H 4.26 Cl 22.64

Charakteristische IR-Banden: 4.49 μ (2227/cm) [C≡C], 5.90 μ (1695/cm) [α,β-ungesättigtes COOH], 6.30 μ (1587/cm) [konj. C=C]. UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}} = 41.0 \cdot 10^3/\text{cm}$, ε = 9500.

Trimethylenoxyd IV aus Benzophenon und Furan: Eine Lösung von 4 g Benzophenon in 180 ccm Furan (über Triphenylphosphin dest.) wurde 44 Stdn. bei 12° belichtet. Nach Abdampfen des Furans verblieben 5.2 g IV (94% d. Th.), Schmp. 105—106° (aus Methanol/Wasser).

$C_{17}H_{14}O_2$ (250.3) Ber. C 81.58 H 5.64 Gef. C 81.84 H 5.53

Mol.-Gew. 250 (kryoskop. in Benzol)

Hydrierung von IV: 1.25 g IV nahmen, in 150 ccm Methanol mit Raney-Nickel bei Normaldruck hydriert, 1 Mol. H_2 auf. Filtrieren vom Katalysator und Abdampfen des Lösungsmittels lieferte 1.0 g (79% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 113—115° (aus Methanol). Die Substanz sublimiert ab 80°.

$C_{17}H_{16}O_2$ (252.3) Ber. C 80.92 H 6.39 Gef. C 80.71 H 6.35
