

REINHARD STEINMETZ, WILLY HARTMANN *) und
GÜNTHER OTTO SCHENCK

**Vierringsynthesen durch photosensibilisierte Cycloaddition
von Maleinsäureanhydrid an halogenierte Olefine**

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie, Mülheim-Ruhr
(Eingegangen am 3. Mai 1965)

Die durch Benzophenon photosensibilisierte Cycloaddition von Maleinsäureanhydrid (1) an Chlor- oder Bromolefine macht halogenierte Cyclobutanderivate leicht zugänglich. Die Mischpolymerisation mit 1 wird bereits durch ein Halogenatom an der Doppelbindung inhibiert. Aus 1 in *cis*-Dichloräthylen entstehen unter Erhaltung der Konfiguration die stereoisomeren *cis*-Dichlorcyclobutanderivate vom *syn*-Typ 14a und *anti*-Typ 15a im Verhältnis 81 : 19. Die sterische Selektion dieser Cycloaddition ist stark lösungsmittelabhängig. So dirigiert Acetonitril (hohe *DK*) vollständig zu 14a, während Tetrachlorkohlensstoff (niedrige *DK*) 15a zum Hauptprodukt macht. Beim Belichten von 1 in *trans*-Dichloräthylen entstehen die Cycloaddukte des *cis*-Dichloräthylens, das durch sensibilisierte Photoisomerisierung aus *trans*-Dichloräthylen hervorgeht. Die NMR-Spektren einiger ausgewählter Cyclobutanderivate zeigen eine Abhängigkeit des Vorzeichens der über vier Bindungen erfolgenden Kopplung der diagonal angeordneten Protonen von ihrer räumlichen Stellung zueinander.

Die durch Carbonylverbindungen wie Benzophenon photosensibilisierte Carbocycloaddition hat seit ihrer Entdeckung im Jahre 1960 eine vielfältige Anwendung als Methode zur Darstellung von 4-, 6- und 8-gliedrigen Ringsystemen gefunden¹⁻⁶). Viele auf andere Weise nicht oder nur schwer darstellbare, auch gespannte Ringverbindungen sind so präparativ leicht zugänglich geworden. Auch die zu C₄-Ringen führende unsensibilisierte photochemische Co-Cyclodimerisation bietet in diesem Gebiet neue präparative Möglichkeiten.

Wir hatten die überraschend glatt verlaufende photosensibilisierte C₄-Cycloaddition von Dimethylmaleinsäureanhydrid an verschiedene Olefine⁷), selbst an Furan⁸),

*) Teil der Dissertat. von W. Hartmann, Univ. Göttingen 1965.

1) G. O. Schenck und R. Steinmetz, Tetrahedron Letters [London] 21, 1 (1960); R. Steinmetz, Dissertat. Univ. Göttingen 1961.

2) G. O. Schenck und R. Steinmetz, Bull. Soc. chim. belges 71, 781 (1962).

3) G. O. Schenck, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 997 (1960).

4) G. O. Schenck, W. Hartmann, S.-P. Mannsfeld, W. Metzner, R. Steinmetz, I. von Wilucki, R. Wolgast und C. H. Krauch, Angew. Chem. 73, 764 (1961); G. O. Schenck, Angew. Chem. 73, 413 (1961); G. O. Schenck, Plenary Lecture, gehalten am 7. 7. 1961 anlässlich des Fifth International Symposium on Free Radicals, Uppsala, als Preprint erschienen in Uppsala am 6. 7. 1961, Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, Heft 120, 28 (1963); G. O. Schenck, Angew. Chem. 74, 81 (1962).

5) G. S. Hammond, N. J. Turro und A. Fischer, J. Amer. chem. Soc. 83, 4674 (1961); G. S. Hammond, N. J. Turro und R. S. H. Liu, J. org. Chemistry 28, 3297 (1963).

6) G. S. Hammond und N. J. Turro, Science [Washington] 142, 1541 (1963).

7) G. O. Schenck, W. Hartmann und R. Steinmetz, Chem. Ber. 96, 498 (1963).

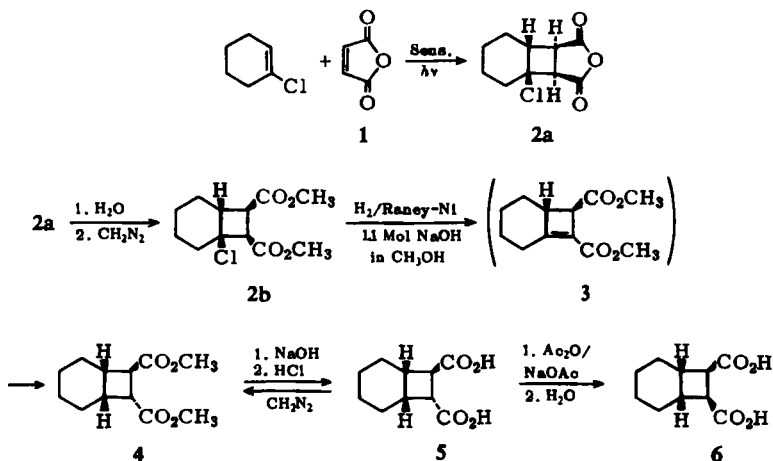
8) G. O. Schenck, W. Hartmann, S.-P. Mannsfeld, W. Metzner und C. H. Krauch, Chem. Ber. 95, 1642 (1962).

gefunden. Die präparative Ausdehnung dieser Methode auf das allgemein viel reaktivere Maleinsäureanhydrid (1) gelang zunächst nicht, da die Tendenz von 1 zur Copolymerisation mit Olefinen⁹⁾ das Reaktionsbild bestimmte. Wie im folgenden gezeigt wird, genügt jedoch ein Halogenatom an der Doppelbindung der Olefin-komponente, um die Mischpolymerisation mit 1 vollständig zugunsten der C₄-Cycloaddition zu unterdrücken.

ERGEBNISSE

Durch photosensibilisierte Cycloaddition von 1 an verschieden substituierte Halogenolefine ist eine Vielzahl neuer Cyclobutanderivate leicht zugänglich geworden. Die gleichen Produkte entstehen auch in Abwesenheit von Sensibilisatoren, doch steigert die Photosensibilisierung durch Benzophenon den Umsatz auf das etwa Fünf- bis Zwanzigfache (Belichten durch Solidexglas).

Während bei der Bestrahlung von 1 in Cyclohexen in Gegenwart von Benzophenon Copolymere entstehen, bildet sich unter gleichen Bedingungen mit 1-Chlor-cyclohexen-(1) ausschließlich durch *cis*-Addition 2a, dessen Struktur wir aus folgenden Umwandlungen ableiten:



Der aus 2a gebildete Dimethylester 2b wurde durch reduktive Entfernung des Chloratoms in 4 übergeführt, aus dem durch milde alkalische Hydrolyse die bekannte¹⁰⁾ *cis*-Bicyclo[4.2.0]octan-*trans*-dicarbonsäure-(7.8) (5) entstand. Die Bildung des gesättigten Esters 4 mit *trans*-ständigen Methoxycarbonylgruppen verläuft offenbar über den von Brannock und Mitarbb.¹¹⁾ beschriebenen ungesättigten Ester 3. Die intermediäre HCl-Eliminierung setzt die in 2b wiedergegebene notwendige *trans*-Stellung von C-1-Chlor- und C-8-Wasserstoffatomen voraus. 5 wurde zur weiteren Charakterisierung durch Kochen mit Acetanhydrid in Gegenwart von wasserfreiem Na-

⁹⁾ G. E. Hulse, Amer. Pat. 2 571 883 (1951), C. A. 46, 2847 d (1952); Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. XIV/1. Makromolekulare Stoffe, Teil 1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961.

¹⁰⁾ R. Robson, P. W. Grubb und J. A. Barltrop, J. chem. Soc. [London] 1964, 2153.

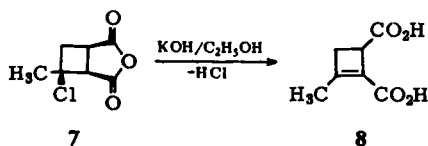
¹¹⁾ K. C. Brannock, R. D. Burpitt, V. W. Goodlett und J. G. Thweatt, J. org. Chemistry 29, 813 (1964).

triumacetat über das Anhydrid in die ebenfalls bekannte¹⁰⁾ *cis*-Dicarbonsäure 6 übergeführt.

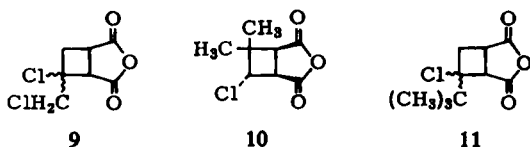
Die reduktive Entfernung des Chloratoms durch katalytische Hydrierung in Gegenwart von Natriumhydroxyd gelingt nur mit dem Dimethylester 2b. 2a bzw. die entsprechende Dicarbonsäure spaltet im alkalischen Medium ebenfalls Halogenwasserstoff ab; die dabei entstehende Säure (Schmp. 197°) der Summenformel $C_{10}H_{12}O_4$ läßt sich jedoch unter den angegebenen Bedingungen nicht hydrieren. Nach IR-Spektrum ($C=O$ -Banden bei 1765/cm [gesättigtes γ -Lacton] und 1720/cm [Säure]) handelt es sich um eine γ -Lactonsäure.

Auch acyclische Mono- und Dihalogenolefine sind der Cycloaddition an 1 zugänglich. Zur Unterdrückung der Bildung von Copolymeren muß die Doppelbindung mindestens ein Halogenatom tragen: so läßt sich z. B. 1 photosensibilisiert leicht an 2-Chlor-propen-(1) zum Cyclobutenderivat 7 addieren, während mit dem isomeren 3-Chlor-propen-(1) (Allylchlorid) unter den gleichen Bedingungen nur Copolymerisation eintritt. 2,3-Dichlor-propen-(1) (Chlorallylchlorid) dagegen liefert glatt 9.

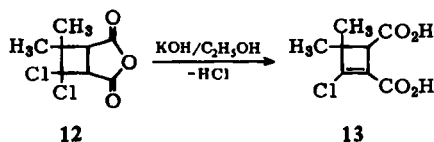
Im Addukt 7 befindet sich das Chloratom in *trans*-Stellung zum benachbarten tertiären Wasserstoff; dies geht daraus hervor, daß sich aus 7 ein Mol. Chlorwasserstoff unter Bildung der bekannten 3-Methyl-cyclobuten-(2)-dicarbonsäure-(1,2) (8)¹²⁾ abspalten läßt.



Dagegen ist im Additionsprodukt von 1 an 1-Chlor-2-methyl-propen-(1) die Möglichkeit einer *trans*-Eliminierung offenbar nicht gegeben: Unter den zur Umwandlung von 7 in 8 gewählten Bedingungen tritt keine HCl-Abspaltung ein. Daher ordnen wir diesem Produkt die Struktur 10 zu. Die Stereochemie der Cycloaddukte 9 und 11 ist im einzelnen noch ungeklärt.



Die Bildung von 11 zeigt, daß die photosensibilisierte Cycloaddition mit 1 durch die voluminöse tert.-Butylgruppe nicht merklich beeinflusst wird. Auch an ein tetra-



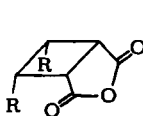
¹²⁾ H. N. Cripps, J. K. Williams, V. Tullio und W. H. Sharkey, J. Amer. chem. Soc. 81, 4904 (1959).

substituiertes Olefin wie 1.1-Dichlor-2-methyl-propen-(1) läßt sich 1 photosensibilisiert zu 12 addieren. 12 spaltet in alkalischem Milieu erwartungsgemäß ein Mol. Chlorwasserstoff unter Bildung von 13 ab.

Während Trichloräthylen und selbst Tetrachloräthylen¹³⁾ zur photosensibilisierten Cycloaddition an Dimethylmaleinsäureanhydrid (DMSA) befähigt sind, konnte eine entsprechende Cycloaddition von 1 an diese Chlorolefine weder sensibilisiert noch unsensibilisiert erreicht werden.

Mit besonderer Sorgfalt haben wir die photosensibilisierte Cycloaddition des 1.2-Dichlor-äthylens an 1 untersucht. Die Cycloaddition erfolgt auch, wenn man ohne Sensibilisator belichtet ($\lambda < 334 \text{ m}\mu$). Bei Bestrahlung einer Lösung von 1 in *cis*-Dichloräthylen in Gegenwart von Benzophenon als Sensibilisator durch ein Lichtfilter (durchlässig für Wellenlängen $\lambda > 334 \text{ m}\mu$) erhält man ein Gemisch zweier stereoisomerer 3.4-Dichlor-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydride (14a und 15a) im Verhältnis 81 : 19. In beiden Cycloaddukten liegen die beiden Chloratome in *cis*-Stellung zueinander vor. Mit *trans*-Dichloräthylen bilden sich nun überraschenderweise unter sonst gleichen Bedingungen ebenfalls die beiden Cycloaddukte 14a und 15a, hier jedoch im Verhältnis 28:72; das erwartete *trans*-Dichlorid 16a konnten wir unter den Reaktionsprodukten nicht auffinden. Das Produktverhältnis 14a : 15a erwies sich als unerwartet stark lösungsmittelabhängig.

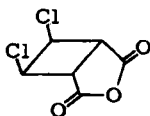
Die Cyclobutanstrukturen 14a und 15a folgen aus der Bildung der bekannten Cyclobutan-*cis*-dicarbonsäure-(1.2)¹⁴⁾ bei der reduktiven Dehalogenierung. Da beide Cycloaddukte die für A_2X_2 -Systeme charakteristischen symmetrischen NMR-Spektren liefern, ist für diese Verbindungen die Struktur 16a eines *trans*-Dichlorids auszuschließen. Aufgrund der Analyse der Feinstruktur der NMR-Spektren (vgl. Anhang) muß dem bisher unbekannten Anhydrid vom Schmp. 226° die *syn*-Struktur 14a (*all-cis*) und dem Anhydrid vom Schmp. 181–182° die *anti*-Struktur 15a (*cis*-



14a

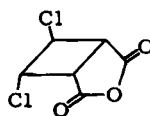
14a: R = Cl; Schmp. 226°

17: R = Br; Schmp. 250–252°



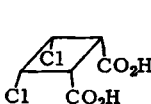
15a

Schmp. 181–182°



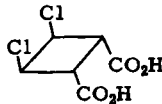
16a

Schmp. 131–132,5°



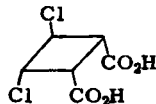
14b

Schmp. 168–169°



15b

Schmp. 179,5–182°



16b

Schmp. 176–178°

¹³⁾ Das C_4 -Cycloaddukt von Dimethylmaleinsäureanhydrid (DMSA) an Tetrachloräthylen entsteht als Nebenprodukt (Ausb. ca. 2%) bei der Bestrahlung von DMSA und Tetrachloräthylen, die bevorzugt dimeres DMSA⁸⁾ liefert.

¹⁴⁾ E. R. Buchman, A. O. Reims, T. Skei und M. J. Schlatter, J. Amer. chem. Soc. 64, 2696 (1942).

trans-cis) (vgl. I. c.¹⁵⁾) erteilt werden. Die wegen der besseren Löslichkeit an den Dimethylestern bestimmten Dipolmomente von 4.1 D für den Ester von **14b** und von 3.3 D für den von **15b** bestätigen unsere sterische Zuordnung.

Diese Zuordnung für **14a** und **15a** gelang erst mittels der NMR-Spektroskopie. Bei Versuchen, die Stereochemie der beiden Photoprodukte mit klassisch-chemischen Methoden aufzuklären, waren wir erheblichen Schwierigkeiten begegnet.

Von den zu erwartenden drei stereoisomeren 3.4-Dichlor-cyclobutan-*cis*-dicarbonsäuren-(1.2) war bei Beginn unserer Untersuchungen lediglich ein von Cope und Burg¹⁶⁾ durch Oxydation von Cyclooctatetraendichlorid mit KMnO_4 dargestelltes Isomeres vom Schmp. 176.8–178° bekannt, für das die Autoren *trans*-Stellung der Chloratome vermutet hatten. Bei der Nacharbeitung erhielten wir eine Säure vom Schmp. 180–182°, die mit der aus unserem Photoprodukt vom Schmp. 181–182° (**15a**) erhaltenen Säure vom Schmp. 179.5–182° (**15b**) keine Schmp.-Depression ergab. Hieraus schlossen wir zunächst auf eine *trans*-Stellung der Cl-Atome in unserem heute als **15a** erkannten Photoprodukt²⁾. Die erneute Nacharbeitung der Copeschen Vorschrift lieferte statt der Säure vom Schmp. 180–182° eine Säure vom Schmp. 176–178°, die weder mit unserem Produkt **15b** noch mit **14b** identisch war (Misch-Schmp. stark deprimiert, IR-Spektren verschieden). Nur diese Säure kann daher die von Cope und Burg beschriebene 3.4-Dichlor-cyclobutan-*cis*-dicarbonsäure-(1.2) mit der Struktur **16b** sein. Sie geht bei der Hydrierung mit Raney-Nickel im alkalischen Medium ebenso wie unsere Photoprodukte **14b** und **15b** in die bekannte Cyclobutan-*cis*-dicarbonsäure-(1.2) über. Das NMR-Spektrum von **16b** ist vom ABXY-Typ, womit die von Cope und Burg vermutete *trans*-Stellung der Chloratome endgültig sichergestellt ist. Unsere Versuche zeigen also, daß die KMnO_4 -Oxydation von Cyclooctatetraendichlorid nach Cope zu zwei verschiedenen stereoisomeren Säuren (**15b** und **16b**) führen kann. Georgian¹⁵⁾ hatte nach dieser Methode nur die *cis*-Säure **15b** erhalten.

Unsere Ergebnisse fügen sich zu einem einheitlichen Bild mit den Befunden von Nenitzescu und Mitarbb.¹⁷⁾ über die Chlorierung des Cyclooctatetraens. Hierbei entsteht vorwiegend *cis*-7.8-Dichlor-bicyclo[4.2.0]octadien-(2.4), das jedoch thermisch oder säurekatalysiert in die entsprechende *trans*-Dichlorverbindung übergehen kann. Es ist daher verständlich, daß die Säuren **15b** und **16b** bei der KMnO_4 -Oxydation des Stereoisomerengemisches in wechselndem Mengenverhältnis auftreten können.

Außer an die erwähnten Chlorolefine ließ sich **1** auch an 1.2-Dibrom-äthylen (*cis*: *trans* = 60:40) addieren. Als einziges Cycloaddukt isolierten wir hierbei in einer Ausbeute von 32% ein Addukt vom Schmp. 250–252°, dem wir aufgrund des NMR-Spektrums die dem Addukt **14a** analoge *all-cis*-Struktur **17** zuordnen.

ZUM MECHANISMUS DER REAKTION

Unsere heutigen Kenntnisse der Mechanismen der photochemischen C_4 -Carbocycloadditionen reichen noch nicht aus, um zu erklären, weshalb Tri- bzw. Tetrachloräthylen wohl zur Cycloaddition von Dimethylmaleinsäureanhydrid (DMSA), nicht aber von **1** unter sonst gleichen Bedingungen befähigt sind. Da eine sterische Hinderung nicht infrage kommt, führen wir das Ausbleiben der Addition von **1** an Tri- und Tetrachloräthylen auf eine bevorzugte Desaktivierung des photochemisch

¹⁵⁾ V. Georgian, L. Georgian und A. V. Robertson, Tetrahedron [London] **19**, 1219 (1963).

¹⁶⁾ A. C. Cope und M. Burg, J. Amer. chem. Soc. **74**, 168 (1952).

¹⁷⁾ M. Avram, I. Dinulescu, M. Elian, M. Farcasiu, E. Marica, G. Mateescu und C. D. Nenitzescu, Chem. Ber. **97**, 372 (1964).

angeregten Benzophenons durch die genannten Chlorolefine zurück. Diese Annahme stützt sich auf die in Tab. 1 gezeigte Inhibierung der photochemischen Benzpinakonbildung durch diese Chlorolefine. Der Charakter einer reinen Inhibierung ohne chemischen Umsatz offenbart sich auch darin, daß außer Benzpinakon keine weiteren Reaktionsprodukte, z. B. Oxetane, gebildet werden.

Tab. 1. Inhibierung der photochemischen Benzpinakonbildung aus Benzophenon in Isopropylalkohol *)

Inhibitor	Inhibitormenge (Mol)	Benzpinakon (g)
—	—	2.62
<i>cis</i> -Dichloräthylen	0.104	2.55
<i>cis</i> -Dichloräthylen	0.416	1.18
<i>trans</i> -Dichloräthylen	0.104	0.40
<i>trans</i> -Dichloräthylen	0.416	0.22
Trichloräthylen	0.104	—
Tetrachloräthylen	0.104	—
Maleinsäureanhydrid	0.102	—
Dimethylmaleinsäureanhydrid **)	0.100	—

*) Versuchsbedingungen: 15 g (80 mMol) Benzophenon in 150 ccm Isopropylalkohol + Inhibitor, Bestrahlungsdauer 1 Stde.

**) Es entstehen 200 mg dimeres DMSA.

Unsere Versuche zeigen weiter eine Abstufung der Inhibitorwirkung der aufgeführten Substrate. So wird auch die photosensibilisierte Dimerisation von 1 durch die in Tab. 1 aufgeführten Polychloräthylene inhibiert. Ersetzt man aber 1 durch DMSA, so findet nicht nur die schon früher beschriebene Cyclodimerisation des DMSA⁸⁾ statt, es entstehen vielmehr auch durch Cycloaddition die zu erwartenden halogenierten Dimethylcyclobutandicarbonsäureanhydride⁷⁾. In der Konkurrenz der Reaktionen von angeregtem Benzophenon mit den verschiedenen halogenierten und nichthalogenierten Äthylenderivaten erweist sich also DMSA als dem Maleinsäureanhydrid deutlich überlegen. Dementsprechend erhielten wir¹⁸⁾ bei der Belichtung einer äquimolaren Mischung von 1 und DMSA in Dioxan in Gegenwart von Benzophenon vorwiegend dimeres DMSA (ca. 70 Mol-%) neben wenig 1/DMSA-Mischdimerem (ca. 30 Mol-%); dimeres 1 wurde nicht gefaßt, auch die Addition von Benzophenon an Dioxan¹⁹⁾ trat nicht ein. In diesem Ergebnis kommt zum Ausdruck, daß ein Zwischenprodukt der sensibilisierten Photoaktivierung des DMSA bevorzugt mit DMSA und zu einem geringeren Teil mit 1 reagiert, daß also diese beiden Olefinkomponenten sich auch in ihrer Eignung als Zweitsubstrate der Cyclodimerisation im gleichen Sinne unterscheiden.

Auf die Korrelation der geschilderten Inhibitoreffekte mit den Lumineszenzlöschprozessen durch die gleichen Verbindungen kann hier nicht näher eingegangen werden. Wir verweisen in erster Linie auf die neueren Untersuchungen von Bäckström und Sandros²⁰⁾ sowie Hammond und Leermakers²¹⁾.

¹⁸⁾ G. O. Schenck und W. Hartmann, unveröffentlicht.

¹⁹⁾ G. O. Schenck, H.-D. Becker, K.-H. Schulte-Elte und C. H. Krauch, Chem. Ber. 96, 509 (1963).

²⁰⁾ H. L. J. Bäckström und K. Sandros, Acta chem. scand. 12, 823 (1958).

²¹⁾ G. S. Hammond und P. A. Leermakers, J. physic. Chem. 66, 1148 (1962).

Die Belichtungen von 1 in *cis*- bzw. *trans*-Dichloräthylen in Gegenwart von Benzophenon hatten zu dem überraschenden Ergebnis geführt, daß in beiden Fällen die Cycloaddukte 14a und 15a mit jeweils *cis*-ständigen Chloratomen entstehen. Das Anhydrid 16a mit *trans*-ständigen Chloratomen konnte unter den Reaktionsprodukten nicht nachgewiesen werden. Da 16a bei Bestrahlung in *trans*-Dichloräthylen in Gegenwart von Benzophenon unverändert bleibt, kann 16a kein Zwischenprodukt auf dem Wege zur Bildung von 14a und 15a sein.

Die Entstehung von 14a und 15a aus *trans*-Dichloräthylen wäre mit einer zwei-stufigen Knüpfung der C₄-Ringe erklärbar. Dagegen sprechen jedoch die Ergebnisse der Lösungsmittelabhängigkeit der Produktverteilung (s. unten). Hiernach muß die Bildung von 14a und 15a auch beim Belichten von 1 und Benzophenon in *trans*-Dichloräthylen über *cis*-Dichloräthylen erfolgen. Da unter unseren Versuchsbedingungen nur Benzophenon das eingestrahlte Licht absorbiert, kann die Bildung von *cis*-Dichloräthylen aus *trans*-Dichloräthylen nur auf einer photosensibilisierten *cis*.*trans*-Isomerisierung beruhen. Solche Isomerisierungen sind in den letzten Jahren vielfach beschrieben worden^{3,22,23}. Tatsächlich konnten wir nach der Aufarbeitung 5% *cis*-Dichloräthylen gaschromatographisch nachweisen. Der photostationäre Zustand mit einem *cis*/*trans*-Verhältnis von 4,5²² wurde in unseren Versuchen nicht erreicht.

Zur Klärung der Frage, warum die photosensibilisierte Cycloaddition von 1 an *cis*-Dichloräthylen in *cis*-Dichloräthylen als Lösungsmittel zu einem Produktverhältnis 14a : 15a = 81 : 19, in *trans*-Dichloräthylen dagegen zu einem Verhältnis von 28 : 72 führt, untersuchten wir den Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf die sterische Selektivität. Wie aus Tab. 2 hervorgeht, verschiebt sich das Produktverhältnis 14a : 15a mit steigender Dielektrizitätskonstante zugunsten von 14a.

Tab. 2. Lösungsmittelabhängigkeit der photosensibilisierten Cycloaddition von 1 an *cis*-Dichloräthylen *)

Lösungsmittel	DK _{Lsgm.} a) (20°)	Produktverhältnis b) 14a : 15a
Acetonitril	37.50	100 : 0
Aceton	21.40	91 : 9
<i>cis</i> -Dichloräthylen	9.31	81 : 19
<i>symm.</i> Tetrachloräthan	8.08	50 : 50
<i>trans</i> -Dichloräthylen	2.25	28 : 72
Tetrachlorkohlenstoff	2.23	24 : 76

*) Versuchsbedingungen: 5–10 g (0.05–0.1 Mol) 1, 4 g (0.02 Mol) Benzophenon und 40 g (0.4 Mol) *cis*-Dichloräthylen in 180 ccm Lösungsmittel. Bestrahlungsdauer 24 Std., Temperatur 20 ± 2°.

a) Dielektrizitätskonstanten aus „Landolt-Börnstein“, Bd. II, 6. Teil (6. Auflage), Springer-Verlag, Berlin 1957.

b) Die angegebenen prozentualen Zusammensetzungen sind durch wiederholte fraktionierte Kristallisation aus Acetonitril bzw. IR-spektroskopisch mittels Vergleichsmischungen ermittelt worden (Fehler ca. ± 3%).

²²) G. S. Hammond, N. J. Turro und P. A. Leermakers, J. physic. Chem. 66, 1144 (1962).

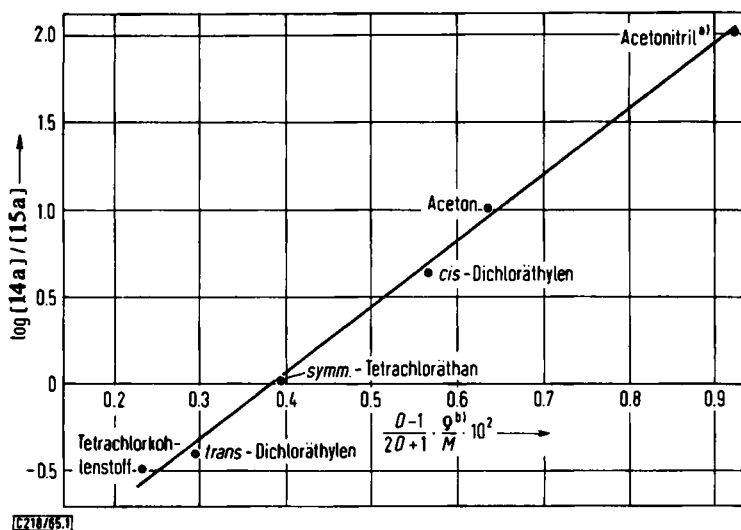
²³) G. S. Hammond, J. Saltiel, A. Lamola, N. J. Turro, J. S. Bradshaw, D. O. Cowan, R. C. Counsell, V. Vogt und Ch. Dalton, J. Amer. chem. Soc. 86, 3197 (1964).

Nach der Kirkwood-Onsager-Beziehung²⁴⁾ ist für den Logarithmus des Produktverhältnisses eine lineare Abhängigkeit zu erwarten, falls **14a** und **15a** in Parallel-

$$\log \frac{[14a]}{[15a]} \approx \frac{D-1}{2D+1} \cdot \frac{\rho}{M}$$

D = Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels
 ρ = Dichte des Lösungsmittels
 M = Molekulargewicht des Lösungsmittels

reaktionen aus ein und demselben Ausgangsstoff gebildet werden. Die lineare Beziehung ist mit den Werten der Tab. 2 gut erfüllt (s. Abbild. 1), obwohl sich die verwendeten Lösungsmittel chemisch z. T. beträchtlich unterscheiden. Der Lösungsmittelleffekt läßt sich also gut rein elektrostatisch beschreiben²⁵⁾. Wenn die Werte für *cis*- und *trans*-Dichloräthylen auf dieser Geraden liegen, so bedeutet dies offenbar, daß die Reaktion in beiden Fällen über den gleichen Reaktanten, also *cis*-Dichloräthylen, abläuft.



Abbild. 1. Lösungsmittelabhängigkeit des Produktverhältnisses von **14a**:**15a**

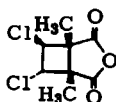
a) Für Acetonitril wurde $\log 99$ eingetragen, was innerhalb der Fehlerbreite der Analysenmethode liegt.

b) Dichten aus Handbook of Chemistry and Physics, 43. Ausgabe, Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio 1961–1962.

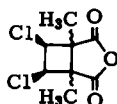
In einer früheren Arbeit⁷⁾ hatten wir den Cycloaddukten aus DMSA und *cis*- bzw. *trans*-Dichloräthylen ohne Beweis die Strukturen **18** und **19** zuerteilt. Im Zusammenhang mit der oben geschilderten Problematik überprüften wir die Zuordnung für **18** und **19** und fanden sie NMR-spektroskopisch bestätigt (vgl. Anhang). Hierdurch ist nun gesichert, daß sich DMSA im Gegensatz zu **1** photosensibilisiert an *trans*-Dichloräthylen addiert.

²⁴⁾ J. G. Kirkwood, J. chem. Physics **2**, 351 (1934); L. Onsager, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1486 (1936); I. Powling und H. J. Bernstein, J. Amer. chem. Soc. **73**, 1815, 4353 (1951); A. D. E. Pullin, Spectrochim. Acta [London] **13**, 125 (1958); Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **255**, 39 (1960).

²⁵⁾ Über eine Lösungsmittelabhängigkeit des *exo/endo*-Verhältnisses bei der thermischen Diels-Alder-Reaktion von Acrylsäure-, Methacrylsäure- und *trans*-Crotonsäure-methylester mit Cyclopentadien berichteten kürzlich J. A. Berson, Z. Hamlet und W. A. Müller, J. Amer. chem. Soc. **84**, 297 (1962).



18



19

Wie wir gezeigt haben, addiert sich **1** an *cis*-Dichloräthylen photosensibilisiert zu **14a** und **15a** unter Retention der *cis*-Anordnung der Chloratome. Auch die photosensibilisierte Cycloaddition von DMSA an *cis*-Dichloräthylen wie an *trans*-Dichloräthylen verläuft unter entsprechender sterischer Retention.

Bei C₄-Cycloadditionen kann nun die Knüpfung der beiden σ -Bindungen grundsätzlich in einem einstufigen oder in einem zweistufigen Prozeß erfolgen. Das Fehlen von solchen Cycloaddukten von **1** und DMSA, in denen die sterische Anordnung der Ausgangsmaterialien nicht mehr vorliegt, führt zu der Annahme, daß die Knüpfung der beiden σ -Bindungen in den hier vorliegenden Fällen simultan geschieht.

Die Berechtigung dieser Erwartung geht aus den Ergebnissen von *Bartlett* und Mitarbb.²⁶⁾ hervor, die am Beispiel der thermischen C₄-Cycloaddition von 1,1-Difluor-2,2-dichlor-äthylen an die isomeren 2,4-Hexadiene gewonnen wurden. In dem dort formulierten 1,4-biradikalischen Zwischenprodukt erfolgt die Rotation um eine Einfachbindung etwa 10mal schneller als der Ringschluß zum C₄-Cycloaddukt.

Auch photochemische C₄-Cycloadditionen, bei denen die Knüpfung der Bindungen zum Vierring offenbar in einem zweistufigen Prozeß stattfindet, sind in letzter Zeit beschrieben worden. Hierzu gehören z. B. die photosensibilisierten Cyclodimerisationen des Butadiens und Isoprens⁵⁾. *Barltrop* und Mitarbb.¹⁰⁾ sowie *DeMayo* und Mitarbb.²⁷⁾ konnten erstmals durch direkte Bestrahlung von **1** bzw. von Maleinsäure-diäthylester in Cyclohexen neben anderen Produkten Derivate des *trans*-Bicyclo[4.2.0]octans darstellen. Hieraus schlossen die Autoren auf eine zeitlich nacheinander eintretende Knüpfung der beiden neuen σ -Bindungen. Die Bildung von Derivaten des *trans*-Bicyclo[4.2.0]octans bei einer photosensibilisierten Cycloaddition beobachteten *Schenck* und Mitarbb.²⁸⁾

Die für das Eintreten einer ein- oder zweistufigen Cycloaddition maßgeblichen Faktoren bilden Teilprobleme der Mechanismen der durch Photosensibilisatoren und Lösungsmittel ausgeübten Selektivitätskontrolle photochemischer Reaktionen. Für die durch Photosensibilisatoren von der Art des Benzophenons photosensibilisierte Cycloaddition bzw. *cis.trans*-Isomerisierung von Maleinsäureanhydrid bzw. von Maleinsäure hatten wir die Alternative physikalischer (Reaktionen 1, 2a folgend) oder chemischer (Reaktionen 1, 2b folgend) Relaismechanismen der Energieübertragung zur Diskussion gestellt¹⁾.



²⁶⁾ L. K. Montgomery, K. Schueller und P. D. Bartlett, J. Amer. chem. Soc. **86**, 622 (1964).

²⁷⁾ P. DeMayo, R. W. Yip und S. T. Reid, Proc. chem. Soc. [London] **1963**, 54.

²⁸⁾ G. O. Schenck, J. Kuhls und C. H. Krauch, Z. Naturforsch. **20b**, 635 (1965).

In den weiteren Untersuchungen^{2,7,29)} haben wir einer der Katalyse verwandten Zwischenreaktionsphotosensibilisation den Vorzug gegeben und einen rein biradikalischen Relaismechanismus (sog. Haupttyp 2²⁾) formuliert, mit den hier interessierenden Hauptschritten (1), (2b) und (3). In dem dort²⁾ gegebenen Gesamtschema wurden nur diejenigen (insgesamt 11) Teilprozesse aufgestellt, die im Mindestfalle bei Vernachlässigung möglicher Lösungsmittelbeteiligung zu berücksichtigen sind. Da unsere neueren Ergebnisse zeigen, daß die Selektivität photochemischer Reaktionen durch das Lösungsmittel ohne wesentliche Änderungen der Absorptionsverhältnisse durchgreifend verlagert werden kann, muß nun zusätzlich die Rolle des Lösungsmittels im Mechanismus geklärt werden. Im vorliegenden Falle könnte z. B. auch eine statische Selektivitätskontrolle³⁰⁾ in einem der Photonabsorption vorgelegerten Prozeß vorliegen.

Von der künftigen Entwicklung der Interpretation der Lösungsmiteleinflüsse unabhängig bleibt deren praktischer Wert für die präparative Chemie. Unsere weiteren Untersuchungen richten sich daher in erster Linie auf die weiteren Möglichkeiten, den Ablauf photochemischer Reaktionen durch geeignete Maßnahmen einheitlich zu lenken.

ANHANG

ANALYSE DER FEINSTRUKTUR VON NMR-SPEKTREN EINIGER CYCLOBUTANDERIVATE (von R. Steinmetz)

Die Analyse der Feinstruktur erfolgte nach Pople et al.³¹⁾ und lieferte die in Tab. 3 zusammengestellten Werte für die Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen. Die von uns untersuchten NMR-Spektren von 14a–c, 15b und 17a sind typische A₂X₂-Spektren. Sie bestehen aus jeweils zwei zueinander spiegelbildlichen symmetrischen Multipletts. Das Spektrum von 10 ist vom ABX-Typ, während 12a und 18 einfache AB-Spektren ergeben.

Als Beispiel für ein A₂X₂-Spektrum ist das um 4.26 ppm zentrierte Multiplett von 14a in Abbild. 2 wiedergegeben, darunter das mit den Werten aus Tab. 3 berechnete Spektrum (Numerierung der Übergänge nach l. c.³¹⁾). Die Übereinstimmung ist ausgezeichnet. Die intensitätsschwachen Übergänge 5 und 8 sind infolge des Rauschens nicht beobachtbar. Wegen der Symmetrie der A₂X₂-Spektren lassen sich die vicinalen Kopplungskonstanten $J_{1,2}$ und $J_{3,4}$ untereinander vertauschen, ebenso die Kopplungskonstanten $J_{1,4}$ und $J_{1,3}$. Im letzteren Fall ist eine Zuordnung aufgrund der Tatsache möglich, daß die über 4 Bindungen erfolgende Kopplung zwischen den Protonen 1 und 3 klein ist im Vergleich zu einer vicinalen Kopplung³²⁾. Bei den Kopplungskonstanten $J_{1,2}$ und $J_{3,4}$ handelt es sich dagegen in allen hier aufgeführten A₂X₂-Systemen um vicinale *cis*-Kopplungskonstanten, so daß eine eindeutige Zuordnung nicht möglich ist.

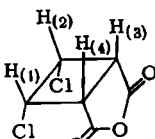
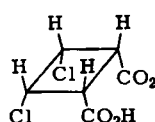
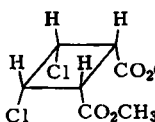
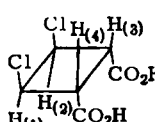
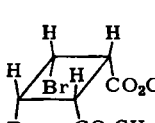
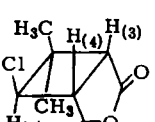
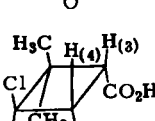
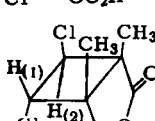
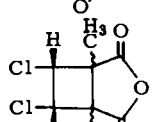
²⁹⁾ G. O. Schenck, I. von Wilucki und C. H. Krauch, Chem. Ber. **95**, 1409 (1962).

³⁰⁾ Begriff in Anlehnung an ähnliche Verhältnisse bei Lumineszenzlöschprozessen (vgl. Th. Förster, Fluoreszenz organischer Verbindungen, S. 199, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen 1951).

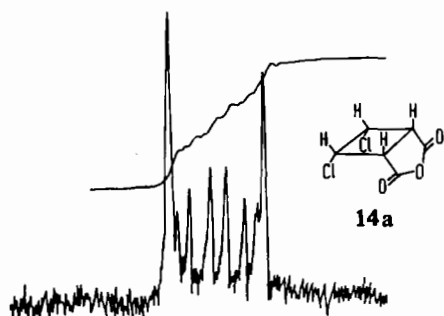
³¹⁾ J. A. Pople, W. G. Schneider und H. J. Bernstein, High-resolution Nuclear Magnetic Resonance, McGraw-Hill, New York 1959.

³²⁾ J. D. Roberts, Angew. Chem. **75**, 20 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 53 (1963).

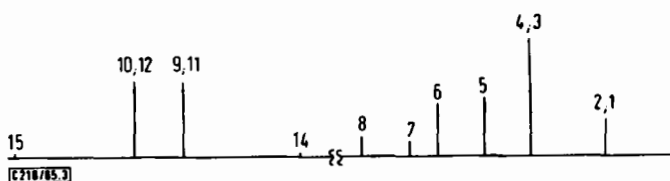
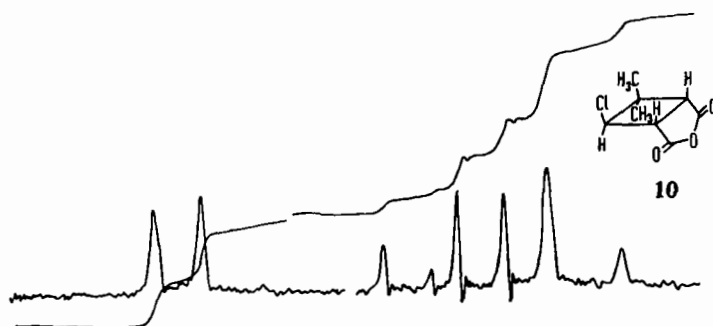
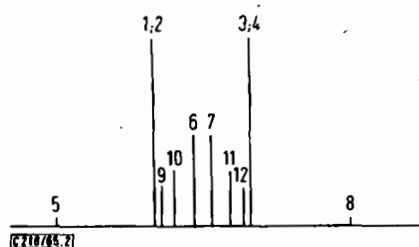
Tab. 3. Kopplungskonstanten und chemische Verschiebungen einiger Cyclobutanderivate

Cyclobutanderivat	Kopplungskonstanten (in Hz) ^{a)}				Chemische Verschiebung in Deuteroacetone bez. auf TMS (0 ppm)
	(1), (2)	(3), (4)	(1), (4)	(1), (3)	
 14a	6.7	8.1	8.8	1.5	(1); (2) 5.43 (3); (4) 4.26
 14b	7.2	9.4	8.3	1.3	(1); (2) 5.11 (3); (4) 4.01
 14c	8.1	10.4	7.9	1.4	(1); (2) 5.07 (3); (4) 3.98
 15b	7.7	11.5	6.1	-1.4	(1); (2) 5.02 (3); (4) 3.78
 17a	8.7	10.7	8.4	1.2	(1); (2) 5.23 (3); (4) 4.08
 10	—	7.9	5.5	-0.5	(1) 4.70 (4) 3.74 (3) 3.52 CH ₃ 1.42 CH ₃ 1.25
 12a	—	10.1	—	—	(3) od. (4) 3.86 (4) od. (3) 2.96 CH ₃ 1.07
 18	7.5	—	—	—	(1) od. (2) 5.00 (2) od. (1) 4.75 CH ₃ 1.48 CH ₃ 1.61
 19	—	—	—	—	(1); (2) 5.07 2 (CH ₃) 1.58

^{a)} Genauigkeit ± 0.1 Hz.



Abbild. 2. Gemessenes und berechnetes Multipllett (zentriert um 4.26 ppm) von 14a.
Maßstab: Abstand zwischen Linien 1 und 3 = 10.3 Hz



Abbild. 3. Gemessenes und berechnetes NMR-Spektrum (ABX-Teil) von 10. Dublett (9; 12) zentriert um 4.70 ppm, Linie 3 bei 3.57 ppm.
Maßstab: Abstand zwischen Linien 9 und 12 = 5.0 Hz

In Abbild. 3 werden das gemessene und das berechnete NMR-Spektrum von 10 einander gegenübergestellt. Der X-Teil erscheint als Dublett bei 4.70 ppm, da die Übergänge 14 und 15 zu schwach sind und die Linien 9 und 11 sowie 10 und 12 zusammenfallen. Der AB-Teil besteht aus zwei sich teilweise überlappenden Quartetts (Linien

1, 3, 5 und 7; 2, 4, 6 und 8). Wie im vorhergehenden Fall sind auch in einem ABX-Spektrum die Konstanten $J_{1,4}$ und $J_{1,3}$ vertauschbar, so daß eine eindeutige Zuordnung a priori nicht möglich ist. Den größeren Wert stellt jedoch ohne Zweifel die vicinale Kopplungskonstante $J_{1,4}$ dar.

Aus Tab. 3 geht hervor, daß die vicinalen *cis*- und *trans*-Kopplungskonstanten praktisch von gleicher Größe sind³³⁾. Stereochemische Zuordnungen mit Hilfe der *Karplus*-Beziehung³⁴⁾ können daher nicht eindeutig sein.

Aus einer neueren Untersuchung von *Karplus*³⁵⁾ ergibt sich, daß die Größe der Kopplung vicinaler Protonen nicht nur 1. von der Größe des diedrischen Winkels, sondern auch 2. der Elektronegativität der übrigen Substituenten, 3. den Winkeln Θ und Θ' ($\Theta = \angle HCC'$, $\Theta' = \angle CCH'$) und 4. dem C—C-Abstand abhängt. Da bei den stereoisomeren Verbindungen **14b** und **15b** die Einflüsse 2., 3. und 4. annähernd gleich sein sollten, werden Unterschiede der *cis*- und *trans*-Kopplungskonstanten in erster Linie eine Folge verschiedener diedrischer Winkel sein. Unter dieser Voraussetzung ziehen wir aus dem Vergleich der Kopplungskonstanten $J_{1,4}$ für **14b** und **15b** den Schluß, daß **14b** die *all-cis*-Struktur (vicinale *cis*-Kopplung) und **15b** die *cis-trans-cis*-Struktur (vicinale *trans*-Kopplung) besitzt. Dies steht im Einklang mit den bereits erwähnten Dipolmomenten.

Das NMR-Spektrum von **15b** ist kürzlich analysiert worden¹⁵⁾: $J_{1,2} = 6.3$; $J_{3,4} = 10.6$; $J_{1,4} = 5.9$ und $J_{1,3} = -1.5$ Hz. Mit den dort angegebenen Signalpositionen berechnen wir jedoch — in guter Übereinstimmung mit unseren Werten — $J_{1,2} = 7.9$ und $J_{3,4} = 11.7$ Hz.

Besonders interessant ist ein Vergleich der über vier Bindungen hinweg erfolgenden Kopplungen zwischen den diagonal angeordneten Protonen 1 und 3. In den Verbindungen **14a—c** und **17a** mit *cis-ständigen* Protonen sind die Kopplungskonstanten positiv, während für **10** und **15b** mit *trans-ständigen* Protonen Kopplungskonstanten mit negativem Vorzeichen gefunden werden (relativ zu den als positiv angenommenen vicinalen Kopplungskonstanten). Die absoluten Beträge dieser Konstanten sind klein, was für die praktisch planare Struktur dieser Cyclobutanderivate spricht³⁶⁾.

Es wird allgemein angenommen, daß die Vorzeichen der Kopplungskonstanten mit der Zahl der dazwischenliegenden Bindungen alternieren³²⁾ (gem. Kopplung negativ, vic. Kopplung positiv usw.). Tatsächlich wurden in einer Reihe von Fällen für Fernkopplungen über vier Bindungen negative Kopplungskonstanten gefunden^{37,15)}. In anderen Fällen^{15,36,38,39)} ließen sich die Vorzeichen aus der Analyse der Spektren nicht bestimmen. Unser Befund, daß das Vorzeichen dieser diagonalen Fernkopplung offenbar von der sterischen Anordnung der 1.3-Protonen abhängig ist⁴⁰⁾, soll durch weitere Untersuchungen geprüft werden.

³³⁾ Weitere Beispiele für vicinale Kopplungskonstanten in Cyclobutanderivaten s. J. K. Williams, D. W. Wiley und B. C. McKusick, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2210 (1962); Ph. E. Eaton, ebenda **84**, 2344 (1962); J.-M. Conia und J. L. Ripoll, Bull. Soc. chim. France **1963**, 768; K. B. Wiberg und B. J. Nist, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1226 (1961); J. G. Atkinson, D. E. Ayer, G. Büchi und E. W. Robb, ebenda **85**, 2257 (1963); L. F. Johnson in I. c.¹⁵⁾

³⁴⁾ M. Karplus, J. chem. Physics **30**, 11 (1959).

³⁵⁾ M. Karplus, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2870 (1963).

³⁶⁾ J. Meinwald und A. Lewis, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2769 (1961); J. Meinwald und Y. C. Meinwald, ebenda **85**, 2514 (1963).

³⁷⁾ R. Freeman und K. Pachler, Molecular Physics **5**, 85 (1962).

³⁸⁾ A. Rassat, C. W. Jefford, J. M. Lehn und B. Waegell, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 233.

³⁹⁾ Y. Osawa und M. Neeman, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2856 (1963).

⁴⁰⁾ Diese Regelmäßigkeit findet sich auch in C₄-Cyclodimeren des Cumarins (aus der einzu-reichenden Dissertat. S. Farid, MPI für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie, Mülheim-Ruhr).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Belichtungen erfolgten mit dem Quecksilber-Hochdruckbrenner Philips HPK 125 W unter Stickstoff in Apparaturen mit wassergekühltem Lampenschacht aus Solidex-Glas⁴¹⁾. Die Lösungen wurden mit einem Magnetrührer gerührt. Das als Lösungsmittel verwendete Aceton war trocken und über KMnO_4 destilliert.

Zur Rückgewinnung von *Benzophenon* wurden die nach Abtrennen der Addukte verbliebenen Filtrate eingedampft, die Rückstände in Äther aufgenommen und mit $2n \text{ Na}_2\text{CO}_3$ ausgezogen. Die Ätherphasen hinterließen nach Eindampfen Benzophenon. Aus den angesäuerten Natriumcarbonatlösungen wurde **1** als *Maleinsäure* isoliert.

Dimethylester wurden aus den entsprechenden Säuren mit Diazomethan dargestellt.

Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian A-60 in Hexadeuteroaceton mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen.

Die Bestimmung der Dipolmomente erfolgte in absol. Benzol als Lösungsmittel (*n*-Dibutyläther als Eichsubstanz) mit dem Dipolmeter DM 01 der Firma Wiss. techn. Werkstätten, Weilheim/Obb.

Gaschromatographische Analysen wurden mit dem Perkin-Elmer Fraktometer Typ 116 (C-Säule) durchgeführt.

Die auf einem Kofler-Mikroskopheiztisch bestimmten Schmelzpunkte sind korrigiert.

1-Chlor-cis-bicyclo[4.2.0]octan-cis-dicarbonsäure-(7.8): 10 g **1**, 4 g *Benzophenon* und 40 g *1-Chlor-cyclohexen-(1)*⁴²⁾ in 110 ccm Aceton wurden 48 Std. bei 20° bestrahlt. Nach Eindampfen der Lösung verblieb ein brauner, öliges Rückstand. Aufnehmen in 50 ccm Äther und zweimaliges Ausschütteln der äther. Lösung mit je 50 ccm $2n \text{ Na}_2\text{CO}_3$ ergab nach Ansäuern der Natriumcarbonatauszüge mit konz. Salzsäure 7.9 g (82%, bez. auf umgesetztes **1**) Kristalle, Schmp. 190–192° (im zugeschmolzenen Rohr) aus Wasser. Substanz sublimiert ab 160°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ClO}_4$ (232.7) Ber. C 51.62 H 5.63 Cl 15.24
Gef. C 51.44 H 5.57 Cl 15.44
Mol.-Gew. 226 (kryoskop. in Dimethylsulfoxid)

5.9 g nicht umgesetztes **1** und 2.6 g *Benzophenon* wurden zurückgewonnen.

Ohne Sensibilisator bei sonst gleicher Arbeitsweise ließen sich 860 mg Addukt isolieren.

Dimethylester 2b: Schmp. 84–85° (aus Petroläther Sdp. 40–60°).

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{ClO}_4$ (260.7) Ber. C 55.28 H 6.58 Cl 13.60 2 OCH_3 23.81
Gef. C 55.43 H 6.69 Cl 13.57 OCH_3 23.48

Anhydrid 2a: 400 mg oben erhaltener *Säure* wurden mit 30 ccm *Acetylchlorid* 15 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des Acetylchlorids verblieb ein farbloses Öl, das beim Anreiben kristallisierte. 320 mg farblose Blättchen, Schmp. 85–86° (aus Äther/Petroläther).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClO}_3$ (214.6) Ber. C 55.96 H 5.17 Cl 16.52 Gef. C 55.90 H 5.33 Cl 16.18

cis-Bicyclo[4.2.0]octan-trans-dicarbonsäure-(7.8)-dimethylester (4): 7.5 g **2b** und 1.4 g Natriumhydroxid in 100 ccm Methanol nahmen in Gegenwart von *Raney-Nickel* bei Raumtemperatur und Normaldruck innerhalb 2.5 Std. die äquimolare Menge H_2 auf. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abziehen des Methanols bei 15 Torr wurde der Rückstand in

⁴¹⁾ G. O. Schenck, *Dechema Monogr.* **24**, 105 (1955).

⁴²⁾ E. A. Braude und J. A. Coles, *J. chem. Soc. [London]* **1950**, 2014.

Äther aufgenommen und nach Filtrieren und Abdampfen des Äthers i. Vak. destilliert. 3.96 g (61 %) **4** als farbloses Öl. Sdp._{0.1} 78–80°, d_4^{20} 1.112 (Mikrobest.), n_D^{20} 1.4755.

$C_{12}H_{18}O_4$ (226.3) Ber. C 63.69 H 8.02 2 OCH₃ 27.30 Gef. C 63.40 H 7.89 OCH₃ 26.55

Aus dem Destillationsrückstand (1.4 g) ließen sich 0.9 g **5** (s. unten) isolieren. Schmp. 200–203° (aus Wasser).

cis-Bicyclo[4.2.0]octan-trans-dicarbonsäure-(7.8) (**5**): 2.4 g **4** wurden mit 20 ccm 2*n* NaOH 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten schied sich beim Ansäuern mit konz. Salzsäure **5** als kristalliner Niederschlag ab. 2.1 g farblose Nadeln, Schmp. 202–204° (aus Essigester/*n*-Hexan) (Lit.¹⁰): 200–201°).

$C_{10}H_{14}O_4$ (198.2) Ber. C 60.59 H 7.12

Gef. C 60.38 H 7.27 Mol.-Gew. 191 (kryoskop. in Dimethylsulfoxid)

Verseifung von **4** unter milden Bedingungen (5-proz. methanol. Kalilauge, 100% Überschuß, 72 Std., 20°) lieferte ebenfalls **5**.

cis-Bicyclo[4.2.0]octan-exo-cis-dicarbonsäure-(7.8) (**6**): 800 mg **5** und 1 g wasserfreies Natriumacetat wurden mit 40 ccm Acetanhydrid 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Acetanhydrids bei 15 Torr verblieb ein gelbbrauner Rückstand. Aufnehmen in 50 ccm Äther, Filtrieren und Eindampfen ergaben ein gelbes Öl, das sich in 5 ccm Wasser löste. Mehrmaliges Ausäthern der wäßr. Lösung, Trocknen über Na₂SO₄ und Abdestillieren des Äthers ergaben 580 mg (73 %) **6**, Schmp. 174–177° (nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äther/Petroläther) (Lit.¹⁰): 176–179°. **6** sublimiert ab 145°.

$C_{10}H_{14}O_4$ (198.2) Ber. C 60.59 H 7.12 Gef. C 60.37 H 6.95

γ-Lactoncarbonsäure aus 2a: Eine Lösung von 3.4 g **2a** in 50 ccm 4*n* NaOH wurde 30 Min. unter Rückfluß gekocht, nach Erkalten mit konz. Salzsäure angesäuert und mit Chloroform ausgeschüttelt. Trocknen über Natriumsulfat und Eindampfen bei 15 Torr ergaben 1.55 g (58 %) farblose Blättchen, Schmp. 197° (aus Chloroform oder Essigester/*n*-Hexan). Die Substanz sublimiert ab 150°.

$C_{10}H_{12}O_4$ (196.2) Ber. C 61.21 H 6.17 O 32.62 akt. H 0.51

Gef. C 60.84 H 6.42 O 32.40 akt. H 0.51

Mol.-Gew. 204 (kryoskop. in Dimethylsulfoxid)

IR: $\nu_{C=O}$ 1765 (gesätt. γ -Lacton), $\nu_{C=O}$ 1720/cm (gesätt. Säure).

Methylester: Farbloses Öl, das sich bei 0.1 Torr unzersetzt destillieren ließ und in der Vorlage bei längerem Stehenlassen durchkristallisierte, Schmp. 62–63° (aus Tetrachlorkohlenstoff).

$C_{11}H_{14}O_4$ (210.2) Ber. C 62.85 H 6.72 1 OCH₃ 14.77

Gef. C 62.96 H 6.81 OCH₃ 14.77

Mol.-Gew. 213 (nach Rast in Campher)

IR: $\nu_{C=O}$ 1765 (gesätt. γ -Lacton), $\nu_{C=O}$ 1730/cm (gesätt. Ester).

3-Chlor-3-methyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (**7**): 10 g **1**, 4 g Benzophenon und 15 g 2-Chlor-propen-(1) (Fluka) in 150 ccm Aceton wurden 65 Stdn. bei 8° bestrahlt. Nach Eindampfen der Lösung verblieb ein gelbbrauner, ölig Rückstand, der in 40 ccm Äther aufgenommen wurde. 1.2 g amorphe Substanz blieben ungelöst. Nach Abfiltrieren, Einengen und Abkühlen schieden sich 5.2 g (72%, bez. auf umgesetztes **1**) **7** ab. Farblose Prismen, Schmp. 81.5–83° (aus Äther).

$C_7H_7ClO_3$ (174.6) Ber. C 48.15 H 4.04 Cl 20.31

Gef. C 48.08 H 4.22 Cl 20.27

Mol.-Gew. 170 (kryoskop. in Dimethylsulfoxid)

5.15 g **1** und 2.2 g Benzophenon wurden zurückgewonnen. Ohne Benzophenon entstanden unter den gleichen Bedingungen 0.85 g **7**.

Dicarbonsäure: Schmp. 156–159°, Sublimation ab 145°.

$C_7H_9ClO_4$ (192.6) Ber. C 43.65 H 4.71 Cl 18.41 Gef. C 43.93 H 4.56 Cl 18.70

3-Methyl-cyclobuten-(2)-dicarbonsäure-(1.2) (**8**): Zu einer Lösung von 1.74 g **7** in 10 ccm Äthanol und 10 ccm Wasser wurde innerhalb 15 Min. eine Lösung von 2.8 g Kaliumhydroxid in 25 ccm Äthanol unter Rühren getropft. Nach 30 Min. Kochen unter Rückfluß, Abdestillieren des Äthanol und Aufnehmen des Rückstandes in 5 ccm Wasser wurde mit konz. Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Der Äther hinterließ nach Trocknen über $MgSO_4$ 1 g **8** (64%). Farblose Nadeln, Schmp. 189–191° (aus Essigester/n-Hexan) (Lit.¹²: 189–190.5°). **8** sublimiert ab 145°.

trans-3-Chlor-4.4-dimethyl-cyclobutan-cis-dicarbonsäure-(1.2)

10 g **1** und 4 g Benzophenon in 150 ccm 1-Chlor-2-methyl-propen-(1) (Chem. Werke Hüls) wurden 26 Stdn. bei 20° bestrahlt. Aufarbeitung erfolgte wie beim Versuch mit 1-Chlor-cyclohexen-(1). 3.0 g (68%, bez. auf umgesetztes **1**) farblose Blättchen, Schmp. 212° (aus Wasser). Die Substanz sublimiert ab 180°.

$C_8H_{11}ClO_4$ (206.6) Ber. C 46.49 H 5.36 Cl 17.16

Gef. C 46.69 H 5.53 Cl 16.56

Mol.-Gew. 192 (kryoskop. in Dimethylsulfoxid)

7.9 g **1** und 2.7 g Benzophenon ließen sich zurückgewinnen. Ein gleichartiger Ansatz ohne Benzophenon lieferte 140 mg Addukt.

Dimethylester: Schmp. 49–50.5° (aus Petroläther 40–60°).

$C_{10}H_{15}ClO_4$ (234.7) Ber. C 51.17 H 6.44 Cl 15.11 2 OCH₃ 26.44

Gef. C 51.20 H 6.63 Cl 15.00 OCH₃ 25.85

Mol.-Gew. 253 (nach Rast in Campher)

Anhydrid 10: Aus der Säure durch Kochen mit Acetylchlorid. Schmp. 84–85° (aus Äther/Petroläther).

$C_8H_9ClO_3$ (188.6) Ber. C 50.95 H 4.81 Cl 18.80 Gef. C 50.87 H 4.92 Cl 18.92

3-Chlor-3-chlormethyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (**9**): 10 g **1**, 4 g Benzophenon und 50 g 2.3-Dichlor-propen-(1) (Fluka) in 120 ccm Aceton wurden 65 Stdn. bei 10° bestrahlt. Die Aufarbeitung wie bei **7** lieferte 6.5 g **9** (71%, bez. auf umgesetztes **1**), Schmp. 117–118° (aus Essigester/Cyclohexan), Sublimation ab 105°.

$C_7H_6Cl_2O_3$ (209.0) Ber. C 40.22 H 2.89 Cl 33.93

Gef. C 40.08 H 2.91 Cl 33.54

Mol.-Gew. 201 (kryoskop. in Dimethylsulfoxid)

5.7 g **1** und 2.7 g Benzophenon wurden zurückgewonnen. Ohne Sensibilisator bei sonst gleicher Arbeitsweise wurden 0.52 g **9** erhalten.

Dicarbonsäure: Aus **9** durch Erwärmen mit Wasser. Farblose Prismen, Schmp. 187–189° (aus Wasser). Die Säure sublimiert ab 165°.

$C_7H_8Cl_2O_4$ (227.0) Ber. C 37.03 H 3.55 Cl 31.24 Gef. C 36.84 H 3.49 Cl 31.30

Dimethylester: Schmp. 70–71° (aus Äther/Petroläther 40–60°).

$C_9H_{12}Cl_2O_4$ (255.1) Ber. C 42.37 H 4.74 Cl 27.80 2 OCH₃ 24.33

Gef. C 42.46 H 4.50 Cl 27.57 OCH₃ 24.64

3-Chlor-3-tert.-butyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (11): 10 g **1**, 4 g *Benzophenon* und 40 g *2-Chlor-3.3-dimethyl-buten-(1)*⁴³⁾ wurden in 130 ccm Aceton 48 Stdn. bei 10° bestrahlt. Aufarbeitung erfolgte wie für **7** und lieferte 9.6 g (95%, bez. auf umgesetztes **1**) **11**, Schmp. 90–91° (aus Äther).

$C_{10}H_{13}ClO_3$ (216.7) Ber. C 55.43 H 6.05 Cl 16.37

Gef. C 55.74 H 6.28 Cl 16.69

Mol.-Gew. 209 (kryoskop. in Dimethylsulfoxid)

5.4 g **1** und 3.1 g *Benzophenon* wurden zurückgewonnen. Ein gleicher Ansatz, jedoch ohne *Benzophenon*, ergab 600 mg **11**.

Dicarbonsäure: Aus **11** durch Kochen mit *Wasser*, Schmp. 203–204° (aus *Wasser*).

$C_{10}H_{15}ClO_4$ (234.7) Ber. C 51.19 H 6.44 Cl 15.11 Gef. C 51.41 H 6.40 Cl 15.34

Dimethylester: Sdp._{0.1} 83–84°, n_D^{20} 1.4748, d_4^{20} 1.164 (Mikrobest.).

$C_{12}H_{19}ClO_4$ (262.7) Ber. C 54.86 H 7.29 Cl 13.49 2 OCH₃ 23.63

Gef. C 55.16 H 7.09 Cl 13.72 OCH₃ 23.27

3.3-Dichlor-4.4-dimethyl-cyclobutan-cis-dicarbonsäure-(1.2) (12a): 10 g **1**, 4 g *Benzophenon* und 40 g *1.1-Dichlor-2-methyl-propen-(1)*⁴⁴⁾ in 130 ccm Aceton wurden 43 Stdn. bei 20° bestrahlt. Aufarbeitung wie beim Versuch mit *1-Chlor-cyclohexen-(1)* lieferte 8.7 g (78% bez. auf umgesetztes **1**) **12a**, Schmp. 192–194° (aus Äther/Petroläther).

$C_8H_{10}Cl_2O_4$ (241.1) Ber. C 39.85 H 4.18 Cl 29.41

Gef. C 40.12 H 4.11 Cl 29.60

Mol.-Gew. 240 (kryoskop. in Dimethylsulfoxid)

5.4 g **1** und 3.1 g *Benzophenon* ließen sich zurückgewinnen. Aus einem Ansatz wie oben, jedoch ohne *Benzophenon*, ließen sich 0.6 g **12a** isolieren.

Dimethylester: Sdp._{0.1} 107°, n_D^{20} 1.4811.

$C_{10}H_{14}Cl_2O_4$ (269.1) Ber. C 44.63 H 5.25 Cl 26.35 2 OCH₃ 23.78

Gef. C 44.75 H 5.19 Cl 26.24 OCH₃ 22.86

Anhydrid 12: Aus **12a** durch Kochen mit *Acetylchlorid*, Schmp. 135–136° (aus Äther/Petroläther).

$C_8H_8Cl_2O_3$ (223.1) Ber. C 43.07 H 3.62 Cl 31.79 Gef. C 43.27 H 3.86 Cl 31.80

3-Chlor-4.4-dimethyl-cyclobuten-(2)-dicarbonsäure-(1.2) (13): 13.6 g **12**, mit alkohol. Kalilauge analog **7** → **8** behandelt, ergaben 9.9 g (80%) **13**, Schmp. 200–202° (aus *Wasser*).

$C_8H_9ClO_4$ (204.6) Ber. C 46.96 H 4.44 Cl 17.33

Gef. C 47.02 H 4.47 Cl 17.28

Mol.-Gew. 176 (kryoskop. in Dimethylsulfoxid)

IR: 3400–2700 (ass. OH), 1715 (gesätt. CO₂H), 1695 (C=C-konj. CO₂H), 1660/cm (CO-konj. C=C).

Dimethylester: Sdp._{0.1} 105–106°, n_D^{20} 1.4758.

$C_{10}H_{13}ClO_4$ (232.7) Ber. C 51.62 H 5.63 Cl 15.24 2 OCH₃ 26.67

Gef. C 51.47 H 5.69 Cl 15.12 OCH₃ 26.05

Bestrahlung von 1 in cis-Dichloräthylen: 10 g **1** und 4 g *Benzophenon* in 200 ccm *cis-Dichloräthylen* (Aldrich Chemicals Co.) wurden bei 10° durch eine Filterlösung nach *Rappoldt*⁴⁵⁾ (durchlässig für Licht mit $\lambda > 334 \text{ m}\mu$) bestrahlt. Nach 24 Stdn. waren aus der

⁴³⁾ P. D. Bartlett und L. J. Rosen, J. Amer. chem. Soc. **64**, 543 (1942).

⁴⁴⁾ Z. Jocitsch und A. Faworsky, J. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 998, C., I, 777 (1899).

⁴⁵⁾ M. P. Rappoldt, Dissertat. Univ. Leiden 1958.

Lösung 7.1 g (71 %, bez. auf umgesetztes 1) der isomeren Addukte 14a und 15a auskristallisiert. Fraktionierte Kristallisation aus Acetonitril lieferte 5.4 g reines 14a⁴⁶⁾. Aus den Mutterlaugen ließen sich 1.1 g reines 15a sowie 0.55 g einer 1:1-Mischung⁴⁷⁾ von 14a und 15a isolieren.

4.9 g 1 und 2.5 g Benzophenon wurden zurückgewonnen. Im abdestillierten *cis*-Dichloräthylen ließ sich gaschromatographisch 1 % *trans*-Dichloräthylen nachweisen.

Ohne Benzophenon wurden unter gleichen Bedingungen keine Addukte erhalten.

all-cis-3.4-Dichlor-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (14a): Schmp. 226°; die Substanz sublimiert ab 120°.

$C_6H_4Cl_2O_3$ (195.0) Ber. C 36.95 H 2.07 Cl 36.37

Gef. C 36.88 H 2.07 Cl 36.41

Mol.-Gew. 191 (kryoskop. in Dimethylsulfoxid)

Dicarbonsäure 14b: Aus 14a durch Erhitzen in Wasser. Schmp. 168–169° (aus Äther/Petroläther). 14b sublimiert ab 140°.

$C_6H_6Cl_2O_4$ (213.0) Ber. C 33.83 H 2.84 Cl 33.29 Gef. C 34.07 H 2.99 Cl 32.99

Dimethylester 14c: Schmp. 86–88° (aus Äther oder Methanol).

$C_8H_{10}Cl_2O_4$ (241.1) Ber. C 39.85 H 4.18 Cl 29.41 2 OCH₃ 25.74

Gef. C 39.82 H 3.97 Cl 29.35 OCH₃ 25.58

cis-trans-cis-3.4-Dichlor-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (15a): Schmp. 181–182° (Lit.¹⁵⁾: 182–183.4°). 15a sublimiert ab 145°.

$C_6H_4Cl_2O_3$ (195.0) Ber. C 36.95 H 2.07 Cl 36.37

Gef. C 36.99 H 2.11 Cl 36.18

Mol.-Gew. 188 (kryoskop. in Dimethylsulfoxid)

Dicarbonsäure 15b: Aus 15a durch Kochen mit Wasser. Farblose Nadeln, Schmp. 179.5 bis 182° (aus Äther/Petroläther), Sublimation ab 150°. Misch-Schmp. mit einem durch KMnO₄-Oxydation von Cyclooctatetraendichlorid erhaltenen Präparat ohne Depression. Die IR-Spektren zeigten völlige Übereinstimmung.

$C_6H_6Cl_2O_4$ (213.0) Ber. C 33.83 H 2.84 Cl 33.29 Gef. C 34.15 H 2.86 Cl 33.10

Dimethylester: Farblose Flüssigkeit, Sdp._{0.05} 94–97°, n_D^{20} 1.4808, d_4^{20} 1.353 (Mikrobest.).

$C_8H_{10}Cl_2O_4$ (241.1) Ber. C 39.85 H 4.18 Cl 29.41 2 OCH₃ 25.74

Gef. C 39.99 H 4.10 Cl 29.46 OCH₃ 25.49

Zum Strukturbeweis wurden 14a und 15a durch katalytische Hydrierung in Gegenwart von NaOH in *Cyclobutan-cis-dicarbonsäure-(1.2)* übergeführt (vgl. die Beschreibung der Hydrierung bei 17).

Bestrahlung von 1 in trans-Dichloräthylen: Ein gleicher Ansatz wie im vorhergehenden Beispiel in 200 ccm *trans*-Dichloräthylen (Aldrich Chemicals Co.) wurde 24 Stdn. bei 10° durch eine Filterlösung nach Rappoldt⁴⁵⁾ bestrahlt. Während der Belichtung schieden sich 3.75 g (65 %, bez. auf umgesetztes 1) einer Mischung aus 15a und 14a vom Schmp. 158–172° ab. Durch fraktionierte Kristallisation aus Acetonitril wurden 2.15 g 15a erhalten. Aus den Mutterlaugen ließen sich durch fraktionierte Kristallisation aus Acetonitril 0.8 g reines 14a sowie 0.73 g einer 2:1-Mischung⁴⁷⁾ von 15a und 14a isolieren.

⁴⁶⁾ Diese Substanz wurde im hiesigen Institut erstmals von Dr. K.-H. Schulte-Elte rein erhalten.

⁴⁷⁾ Aus der Intensität der IR-Banden bei 13.49 μ (15a) und 14.27 μ (14a) mit Hilfe von KBr-Eichpresslingen bestimmt. Messungen in Lösung waren wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindungen nicht durchführbar.

7.1 g **1** und 2.8 g Benzophenon wurden zurückgewonnen. Das abdestillierte *trans*-Dichloräthylen enthielt nach gaschromatographischer Analyse 5% *cis*-Dichloräthylen. Ohne Benzophenon erhielt man unter gleichen Bedingungen keine Addukte.

Bestrahlung von 1, cis-Dichloräthylen und Benzophenon in verschiedenen Lösungsmitteln: 5–10 g **1**, 4 g Benzophenon und 40 g *cis*-Dichloräthylen in jeweils 180 ccm der in Tab. 2 aufgeführten Lösungsmittel wurden 24 Stdn. bestrahlt (Filter ⁴⁵⁾, durchlässig für $\lambda > 334 \text{ m}\mu$).

Das ausgefallene Isomerengemisch wurde durch fraktionierte Kristallisation in **14a** und **15a** getrennt. Die aus den vereinigten Mutterlaugen erhaltenen Mischfraktionen analysierte man IR-spektroskopisch⁴⁷⁾.

Die nach Eindampfen der Belichtungslösungen verbleibenden Rückstände wurden mit Äther behandelt, wobei überschüssiges **1** und Benzophenon in Lösung gingen. Die Rückstände aus **14a** und **15a** wurden wie oben analysiert.

trans-3.4-Dichlor-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (16a): Nach Cope und Burg¹⁶⁾ wurden 20 g Cyclooctatetraendichlorid (Sdp._{0.5} 62–64°) mit 116 g KMnO_4 in Aceton/Wasser oxydiert. Die Aufarbeitung lieferte ein hellgelbes Öl, das beim Digerieren mit Petroläther (40–60°) vollständig kristallisierte. 5.4 g farblose Prismen (22%), Schmelzbereich 128–169°.

Das Säuregemisch wurde ohne weitere Reinigung mit 75 ccm Acetylchlorid 45 Min. unter Rückfluß gekocht. Beim Eindampfen entstand ein kristalliner Rückstand, dessen fraktionierte Kristallisation aus Acetonitril 2.3 g (47%) reines **16a** vom Schmp. 131–132.5° lieferte.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_3$ (195.0) Ber. C 36.95 H 2.07 Cl 36.37 Gef. C 36.93 H 2.20 Cl 36.16

Aus den Mutterlaugen konnten 0.8 g (16%) **15a** vom Schmp. 181–182° gewonnen werden.

Dicarbonsäure 16b: Aus **16a** durch Hydrolyse. Feine Nadeln, Schmp. 176–178° (aus Petroläther) (Lit.¹⁶⁾: 176.8–178°).

$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_4$ (213.0) Ber. C 33.83 H 2.84 Cl 33.29 Gef. C 33.76 H 2.78 Cl 33.41

Dimethylester: Sdp._{0.1} 74–77°, n_D^{20} 1.4761, d_4^{20} 1.336 (Mikrobest.).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_4$ (241.1) Ber. C 39.85 H 4.18 Cl 29.41 2 OCH_3 25.74
Gef. C 40.09 H 4.29 Cl 29.23 OCH_3 25.33

Bestrahlung von 16a in trans-Dichloräthylen: 3.0 g **16a** und 4 g Benzophenon in 150 ccm *trans*-Dichloräthylen wurden 24 Stdn. bei 20° bestrahlt. Nach Abdestillieren des *trans*-Dichloräthylens wurde der Rückstand in 50 ccm Petroläther aufgenommen. Hierbei blieben 2.9 g **16a** vom Schmp. 130–132° ungelöst. Beim Stehenlassen der Petrolätherlösung schieden sich weitere 60 mg **16a** ab.

all-cis-3.4-Dibrom-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (17): 10 g **1** und 4 g Benzophenon in 180 ccm 1.2-Dibrom-äthylen (Eastman-Kodak, *cis/trans*-Isomeren-Verhältnis 60:40) wurden 20 Stdn. bei 10° bestrahlt. Während der Bestrahlung waren 1.2 g (32%, bez. auf umgesetztes **1**) **17** als hellbraune Kristalle ausgefallen. Aus Acetonitril farblose Prismen, Schmp. 250–252°. **17** sublimiert ab 190°.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_3$ (283.9) Ber. C 25.38 H 1.41 Br 56.30
Gef. C 25.07 H 1.63 Br 56.35
Mol.-Gew. 272 (kryoskop. in Dimethylsulfoxid)

8.7 g **1** und 2.9 g Benzophenon wurden zurückgewonnen. Unter gleichen Versuchsbedingungen, jedoch ohne Sensibilisator, bildeten sich 40 mg **17**.

Dicarbonsäure: Aus **17** durch kurzes Kochen in Wasser unter Zusatz von Aktivkohle. Eindampfen bei 15 Torr lieferte farblose Kristalle, Schmp. 173–175° (aus Äther, im zugschmolzenen Röhrchen).

$\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_4$ (301.9) Ber. C 23.88 H 2.02 Br 52.94 Gef. C 24.17 H 2.52 Br 54.11

Dimethylester: Schmp. 108° (aus Äther).

$C_8H_{10}Br_2O_4$ (329.9) Ber. C 29.13 H 3.05 Br 48.44 2 OCH₃ 18.87

Gef. C 29.13 H 3.24 Br 48.16 OCH₃ 18.65

Hydrierung von 17 zur Cyclobutan-cis-dicarbonsäure-(1.2)

900 mg **17** in 20 ccm 15-proz. *Natronlauge* und 20 ccm Methanol nahmen in Gegenwart von 2 Spatelspitzen Raney-Nickel in 14 Stdn. bei Normaldruck 2 Mole H_2 auf. Nach Abfiltrieren vom Katalysator und Ausäthern des Filtrates wurde mit konz. Salzsäure angesäuert. Zehnmaliges Extrahieren mit je 20 ccm Äther, Trocknen der vereinigten Ätherauszüge über $MgSO_4$ und Abdampfen des Äthers lieferten ein hellgelbes Öl. Durch Aufnehmen in wenig Äther und Zugabe von Petroläther (40–60°) schieden sich 34 mg (7%) farblose Kristalle ab, die nach nochmaligem Umkristallisieren aus Äther/Petroläther bei 138.5–140° (Lit.¹⁴): 139.5–140° schmolzen. Die Substanz war nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit *Cyclobutan-cis-dicarbonsäure-(1.2)* identisch.

Bestrahlung von Benzophenon in Isopropylalkohol in Gegenwart verschiedener Inhibitoren: 15 g (80 mMol) *Benzophenon* und 0.1–0.4 Mol *Inhibitor* in 150 ccm reinem Isopropylalkohol wurden 1 Stde. bei 20° bestrahlt. Das ausgefallene *Benzpinakon* wurde abgesaugt und getrocknet. Das Filtrat hinterließ nach Eindampfen einen teilweise kristallinen Rückstand, der in Petroläther (100–120°) aufgenommen wurde. Ungelöstes wurde abfiltriert und nach mehrmaligem Digerieren mit Petroläther mit dem während der Bestrahlung ausgefallenen *Benzpinakon* vereinigt.

Bei Verwendung von **1** bzw. *DMSA* als Inhibitor wurde die Lösung eingedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen und mit 2n Na_2CO_3 ausgeschüttelt. Nach Trocknen der Ätherphase über Natriumsulfat und Eindampfen wurde der Rückstand wie oben aufgearbeitet.

3.3.4.4-Tetrachlor-1.2-dimethyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid: 10 g *Dimethylmaleinsäureanhydrid* (*DMSA*) und 4 g *Benzophenon* in 100 ccm *Tetrachloräthylen* (Merck, Darmstadt) und 50 ccm Aceton wurden 48 Stdn. bei 20° bestrahlt. Während des Versuches fielen 5.62 g (83%, bez. auf umgesetztes *DMSA*) *dimeres DMSA* aus. Filtrieren vom Niederschlag und Eindampfen des Filtrates i. Vak. ergaben einen Rückstand, der in 50 ccm absol. Äther aufgenommen wurde. Beim Stehenlassen und Abkühlen schieden sich farblose Kristalle ab. Durch weiteres Einengen und Abkühlen ließen sich so insgesamt 260 mg (2%, bez. auf umgesetztes *DMSA*) *Addukt* gewinnen. Die Substanz schmilzt im zugeschmolzenen Röhrchen nicht unter 300°. Sublimation ab 185°.

$C_8H_6Cl_4O_3$ (292.0) Ber. C 32.90 H 2.07 Cl 48.58

Gef. C 33.14 H 2.19 Cl 48.24

Mol.-Gew. 271 (kryoskop. in Dimethylsulfoxid)

Neben dem Addukt und dem dimeren *DMSA* ließen sich 3.8 g unumgesetztes *DMSA* und 3.2 g *Benzophenon* isolieren.

Ein Ansatz unter gleichen Bedingungen, jedoch ohne *Benzophenon*, lieferte kein Addukt. Es wurden lediglich 0.2 g *dimeres DMSA* erhalten. [218/65]