

# Photochemische Cycloaddition von Benzol an 1,3-Dioxole und 1,4-Dioxen<sup>1,2)</sup>

## Teil 1: Präparative Ergebnisse<sup>3)</sup>

Jochen Mattay, Hans Leismann und Hans-Dieter Scharf\*

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,  
Prof.-Pirlet-Str. 1, D-5100 Aachen

Eingegangen am 17. April 1978

Benzol reagiert photochemisch mit 1,3-Dioxol (**1a**) und seinem 2,2-Dimethylderivat **1b** unter Bildung der 1,2-, 1,3- und 1,4-Addukte **3–8**. Während die 1,2-Addukte ausschließlich *exo*-Konfiguration haben, führt die 1,3-Addition zu *endo*- und *exo*-Stereoisomeren. Die 1,4-Addukte bilden sich in einer photochemischen Sekundärreaktion aus den 1,2-Addukten. 2-Methyl-1,3-dioxol (**1c**) verhält sich ähnlich, dagegen bildet 1,4-Dioxen (**2**) mit Benzol überwiegend ein 1,2-Addukt. Diese Ergebnisse werden mit Voraussagen auf der Basis der empirischen Regel von *Bryce-Smith*<sup>10)</sup> verglichen. Die Chemie und Photochemie der neuen Produkte wurde untersucht.

### Photochemical Cycloaddition of Benzene to 1,3-Dioxoles and 1,4-Dioxene<sup>1,2)</sup>

#### Part 1: Preparative Results<sup>3)</sup>

Photoexcited benzene adds to 1,3-dioxole (**1a**) and to its 2,2-dimethyl derivative **1b** with formation of 1,2-, 1,3-, and 1,4-cycloadducts **3–8**. While the 1,2-adducts show exclusively *exo*-stereochemistry the 1,3-addition leads to both *exo*- and *endo*-products. The 1,4-adducts are formed in a photochemical secondary reaction starting from the 1,2-adducts. 2-Methyl-1,3-dioxole (**1c**) behaves similarly. However, benzene forms with 1,4-dioxene (**2**) mainly a 1,2-adduct. These results are compared with predictions on the basis of *Bryce-Smith*'s empirical rule<sup>10)</sup>. The chemistry and photochemistry of the new products were investigated.

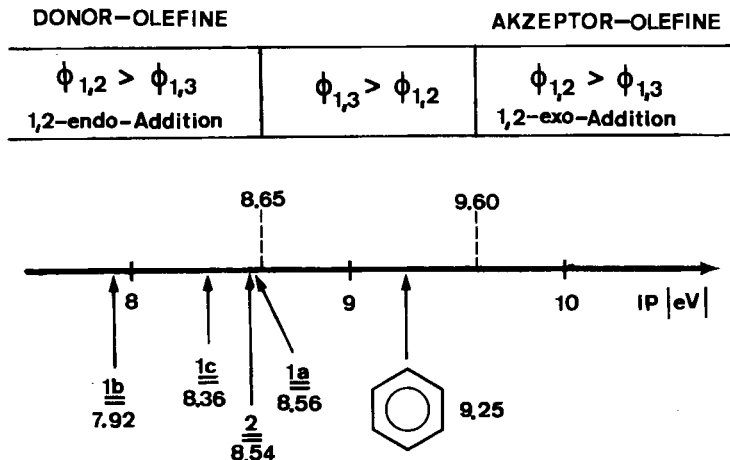
Nach den ersten klassischen Ergebnissen von *Bryce-Smith* et al.<sup>4)</sup>, *Schenck* und *Steinmetz*<sup>5)</sup> sowie *Wilzbach* und *Kaplan*<sup>6)</sup> haben photochemische Cycloadditionen von Benzol an Olefine zunehmend Interesse gefunden<sup>7–9)</sup>.

Neben der Fülle von Einzeluntersuchungen<sup>8,9)</sup> gibt es seit 1974 den Versuch von *Bryce-Smith* et al.<sup>10)</sup>, die häufig zu beobachtende Selektivität dieser Photoadditionen mit den Donor- bzw. Akzeptoreigenschaften der Olefine zu korrelieren (Schema 1).

Danach soll die 1,2-Addition gegenüber der 1,3-Addition dann bevorzugt sein, wenn das Ionisationspotential IP des Olefins entweder größer als 9.60 oder kleiner als 8.65 eV ist. Andernfalls soll die 1,3-Addition dominieren. Diese rein empirische Regel geht aber noch weiter: Nach *Bryce-Smith* entstehen mit sog. Akzeptor-Olefinen (IP > 9.60 eV) bevorzugt *exo*-1,2-Addukte, während sog. Donor-Olefine (IP < 8.65 eV) nur 1,2-Addukte mit *endo*-Konfiguration bilden sollen.

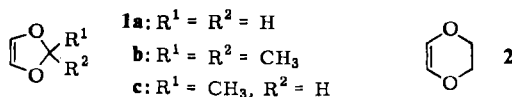
Die Photoadditionen von *cis*-Dimethoxyethylen und *cis*-Di-*tert*-butylethylen sind für den Autor eine weitere Bestätigung seiner Regel: Bei diesen Olefinen – besonders beim letzteren – ist die *endo*-Addition sterisch gehindert. Nach Aussage der Autoren findet man hier weder die *endo*- noch die sterisch ungehinderten *exo*-1,2-Addukte<sup>10)</sup>.

Schema 1



$\Phi_{1,2}$  = Quantenausbeute der 1,2-Addition,  $\Phi_{1,3}$  = Quantenausbeute der 1,3-Addition

1,3-Dioxol (**1a**) und besonders sein 2,2-Dimethylderivat **1b** sind mit ihren Ionisationspotentialen von 8.56 eV<sup>(11)</sup> bzw. 7.92 eV<sup>(11)</sup> dafür geeignet, diese Selektivitätsregel zu überprüfen – zumindest im Bereich der sog. Donor-Olefine. Darüber hinaus wurden die Photoadditionen von 2-Methyl-1,3-dioxol (**1c**) (IP = 8.36 eV<sup>(11)</sup>) und 1,4-Dioxen (**2**) (IP = 8.54 eV<sup>(11)</sup>) untersucht.



## Reaktionsprodukte der photochemischen Addition von Benzol an **1a** – **c** und **2** und deren Folgeprodukte

Tab. 1 zeigt die Produkte, die bei der Bestrahlung von 1 M Lösungen von **1a** bzw. **1b** in Benzol mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe bei geeigneter Versuchsführung entstehen. Entgegen der Regel von *Bryce-Smith*<sup>(10)</sup> entsteht mit **1a** und Benzol überwiegend das 1,3-Addukt **5**, und die 1,2-Addukte **3** und **4** haben ausschließlich *exo*-Konfiguration. In nennenswerten Ausbeuten entsteht ein 1,4-Addukt (**8**) nur bei der Reaktion mit 1,3-Dioxol (**1a**). Das bei der Reaktion mit **1b** nur zu maximal 1% gebildete 1,4-Addukt konnte intermediär nachgewiesen werden (s. Exp. Teil). Die Bildung der Dimerisierungsprodukte **9** und **10** bzw. **11** ist abhängig von der Konzentration von **1a** bzw. **b**, liegt unter diesen Bedingungen jedoch unter 0.5 bzw. 2%.

Da die 1,2-Addukte photochemisch labil sind, arbeitet man zu ihrer Isolierung besser mit einer Apparatur zur kontinuierlichen Trennung des Reaktionsprodukts (s. Exp. Teil). Abb. 1 zeigt den Konzentrations-Zeit-Verlauf für die Photoaddition von Benzol an **1b**.

Tab. 1. Photochemische Produkte aus Benzol und 1a bzw. b

Nr.	Produkt Formel	Konfig.	R = H		R = CH <sub>3</sub>	
			Ausb. <sup>a)</sup> %	$\Phi_{\max}^b)$	Ausb. <sup>a)</sup> %	$\Phi_{\max}^b)$
3			17	0.21		
4		<i>exo</i>			33	0.39
5		<i>endo</i>	33	0.31		
6		<i>exo</i>	4	0.07		
7		<i>endo</i>			11	0.12
8			6	0.04		
9		<i>syn</i>	<0.5		<1 <sup>c)</sup>	<0.005
10		<i>anti</i>	<0.5			
11		<i>anti</i>			2	
	Benzol-Addukte		60	0.63	45	0.51

a) 1 mol/l 1 in Benzol; Bestrahlung mit 15-W-Quecksilber-Niederdrucklampe; Dauer 60 h bei 50proz. Umsatz (vgl. Abb. 1 und Exp. Teil).

b)  $\Phi_{\max}$  = maximale Quantenausbeute; 1.1 mol/l Benzol in Dioxan bei 20 °C; Bestrahlungsdauer 30 min; max. Umsatz  $\leq 1\%$  (zur Messung vgl. Teil 2<sup>3)</sup>).

c) Zum Nachweis s. Exp. Teil.

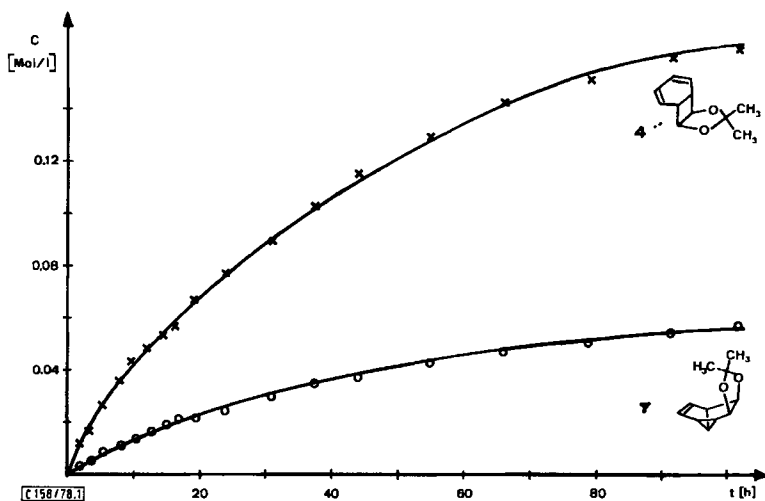
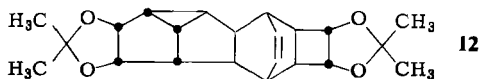


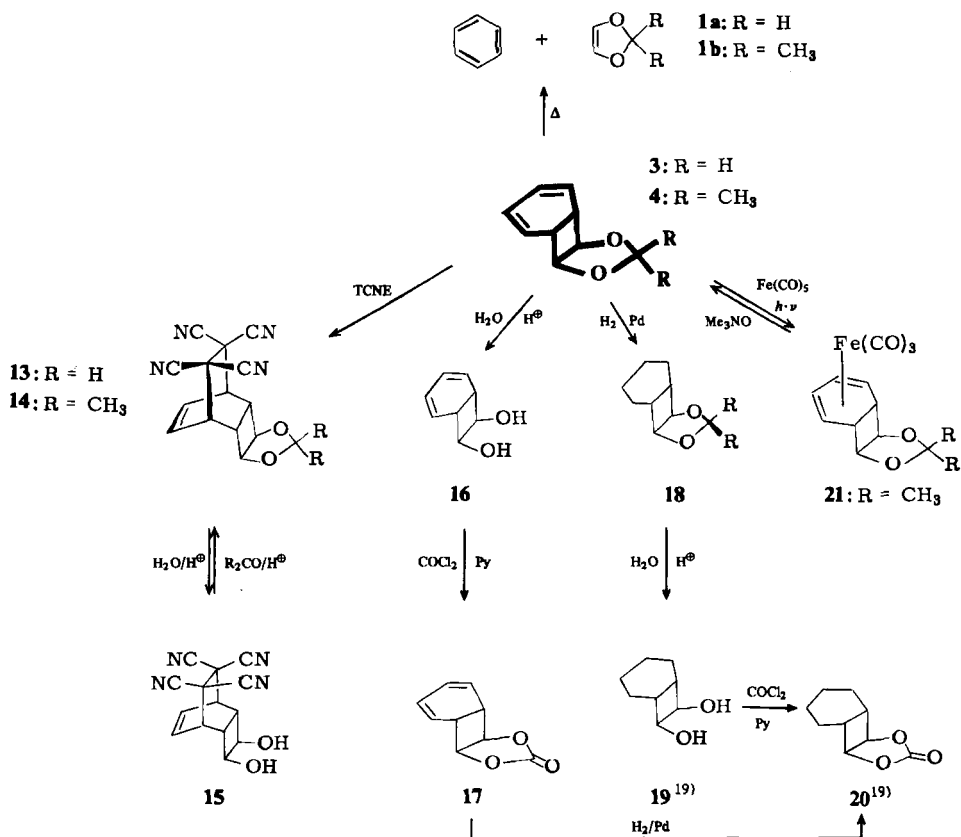
Abb. 1. Zeitabhängige Produktzusammensetzung der Photoaddition von Benzol an 1b im Umlauf-Photoreaktor (zum Versuchsaufbau vgl. Exp. Teil)  
1 mol/l 1b in Benzol, 15-W-Quecksilber-Niederdrucklampe, Umsatz 50%

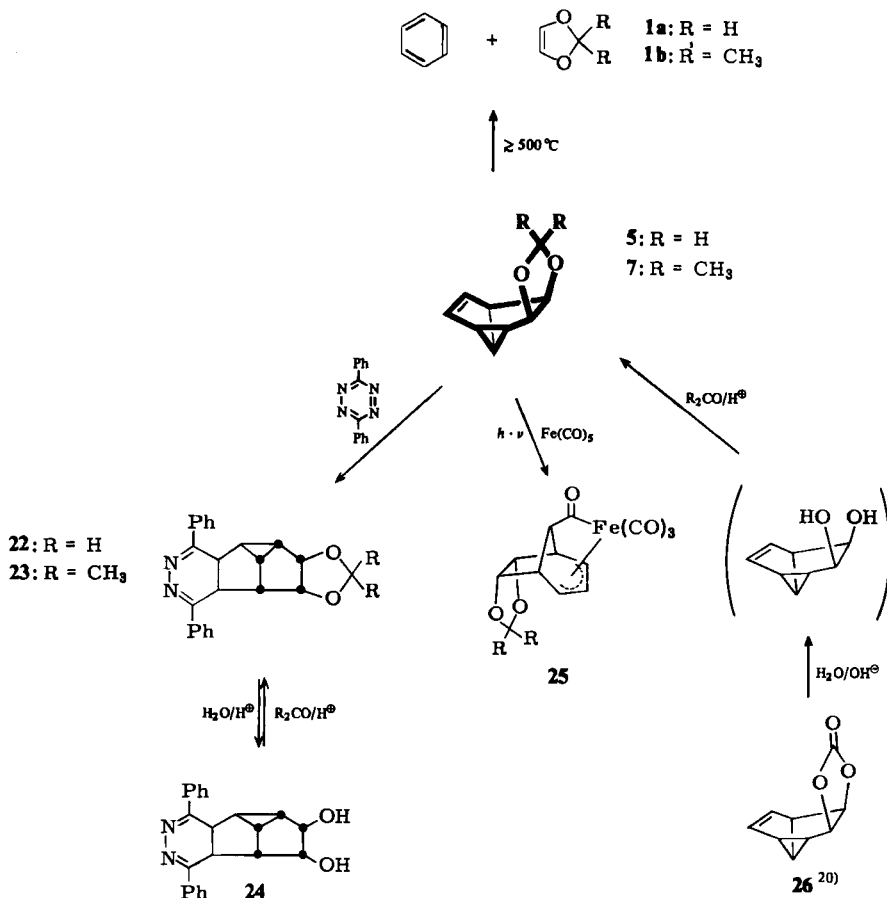
Bis zu einem Umsatz von 50% bleibt das Verhältnis von 4:7 mit etwa 3:1 konstant. Bei längerer Reaktionszeit nimmt dieses Verhältnis wieder ab, offenbar unterliegen die Addukte bei der Siedetemperatur des Benzols thermischen Folgereaktionen (s. u.). Bei einer konventionellen Tauchbad-Bestrahlung würde die Konzentration des 1,2-Addukts nach Erreichen eines Maximums aufgrund photochemischer Sekundärreaktionen wieder abnehmen<sup>3)</sup>.



4 und 7 reagieren bereits bei Raumtemperatur untereinander im Sinne einer [4 + 2]-Cycloaddition zu 12. Eine Übersicht über die hier ferner durchgeführten Reaktionen der 1,2- und 1,3-Addukte zeigen Schema 2 und 3.

Schema 2. Reaktionen der *exo*-1,2-Addukte 3 und 4

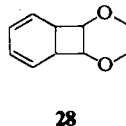
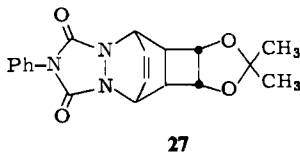


Schema 3. Reaktionen der *endo*-1,3-Addukte 5 und 7

Die unterschiedlichen chemischen Eigenschaften wurden zur Trennung der Benzol-Dimethyldioxol-Addukte 4 und 7 ausgenutzt: 1,4-Diphenyl-*sym*-tetrazin beispielsweise reagiert in dem Gemisch der Benzol-Addukte nur mit 7 zu dem Diels-Alder-Produkt 23. 4 bleibt unverändert zurück und kann auf diese Weise isoliert werden. Umgekehrt kann 7 isoliert werden, wenn man 4 mit Tetracyanethylen (TCNE) zu 14 abfängt. 4 kann ebenfalls über den Eisencarbonylkomplex 21 aus dem Gemisch isoliert werden. Aus 21 kann der Ligand (hier 4) mit Trimethylamin-*N*-oxid<sup>12)</sup> wieder freigesetzt werden. 7 reagiert ebenfalls photochemisch mit Pentacarbonylisen, jedoch nicht zu einem einfachen Olefinkomplex, sondern unter CO-Einschub zu 25.

Ähnliche Beispiele sind von *Aumann* am Vinylcyclopropan<sup>13)</sup> selbst und an verschiedenen bicyclischen Systemen<sup>14)</sup> beschrieben worden. *Moriarty*<sup>14)</sup> und *Srinivasan*<sup>15)</sup> fanden bei der thermischen Reaktion von 1,3-Benzol-Olefin-Addukten mit Enneacarbonyldieisen dagegen keinen CO-Einschub, sondern die von *Sarel*<sup>16)</sup> und anderen Autoren<sup>15,17,18)</sup> schon häufig beschriebene Bildung der Eisen- $\sigma$ , $\pi$ -allyl-Komplexe.

**4** reagiert ebenfalls bereits bei Raumtemperatur mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-Dion zu dem Diels-Alder-Produkt **27**<sup>21)</sup>. Diese Reaktion kann aber nicht zur Trennung der Benzol-Addukte genutzt werden, da auch **14** unter diesen Bedingungen reagiert<sup>22)</sup>.



Darüber hinaus unterliegt **4** einer photochemischen Sekundärreaktion (s. u.), so daß bei längerer Bestrahlung **7** angereichert und isoliert werden kann.

Die Trennung der Benzol-1,3-Dioxol-Addukte **10**, **12**, **13** und **15** erfolgte mittels präparativer Gaschromatographie, da hier die Reaktionen mit den reaktiveren Dienen bzw. Dienophilen zu Gemischen führten, die präparativ nicht ergiebig getrennt werden können.

**4** läßt sich durch Hydrolyse mit 80proz. Essigsäure<sup>23)</sup> bei Raumtemperatur in das Diol **16** und schließlich mit *N,N'*-Carbonyldiimidazol oder Phosgen zu dem Carbonat **17** umsetzen. Formal ist **17** identisch mit dem photochemischen 1,2-Addukt aus Benzol und Vinylencarbonat, welches aber dabei nicht gefunden wurde<sup>24)</sup>.

Photochemisch labil sind nur die 1,2-Addukte (s. Tab. 2). Sowohl **3** als auch besonders **4** spalten bei direkter und sensibilisierter Anregung in die entsprechenden Ausgangsprodukte. Eine nennenswerte Umlagerung in das 1,4-Addukt beobachtet man nur bei **3**. Bei **4** läuft diese Reaktion nur untergeordnet ab.

Vermutlich läuft auch hier die Umlagerung über eine biradikalische Zwischenstufe ab (vgl. Schema 4) – wie bereits früher an den Systemen „Benzol-Dichlorvinylencarbonat“ und „Naphthalin-Dichlorvinylencarbonat“<sup>25)</sup> gefordert und kürzlich durch Untersuchungen am System „Furan-Dichlorvinylencarbonat“<sup>26)</sup> bestätigt.

Die thermischen Eigenschaften der Benzol-Dioxol-Addukte ähneln denen der bereits literaturbekannten Benzol-Olefin-Addukte<sup>7,8)</sup>. Alle Produkte spalten in die Ausgangsprodukte zurück, die 1,3-Addukte erweisen sich dabei als die stabileren Verbindungen. Dagegen findet eine *endo-exo*-Umlagerung (Vinylcyclopropan-Umlagerung) der 1,3-Addukte **5** und **6** in nur sehr geringem Ausmaß statt, eine 1,5-sigmatrope Umlagerung des *endo*-ständigen Wasserstoffs bei **6** oder des Dioxolanrings bei **5** bzw. **7** wurde nicht beobachtet.

Umlagerungen dieser Art wurden am Cyclobuten-<sup>27a)</sup>, Norbornen-<sup>27b)</sup>, Dimethylcyclobuten-<sup>27c)</sup>, 2-Buten-<sup>27d)</sup>, Cyclopenten-<sup>28)</sup> und Vinylencarbonat-Benzol-System<sup>20,24)</sup> beobachtet.

Auch die Photoaddition von Benzol an **1c** (IP = 8.36 eV) führt anders als nach der Selektivitätsregel<sup>10)</sup> erwartet zu einem Gemisch, das zu ca. 40% aus zwei 1,3-Addukten, zu ca. 40% aus zwei 1,2-Addukten mit *exo*-Konfiguration und zu ca. 16% aus einem 1,4-Addukt besteht. Die Gesamtquantenausbeute beträgt dabei etwa 0.5 (zur Analyse dieses Gemisches s. Exp. Teil). 1,4-Dioxen (**2**) mit einem Ionisationspotential IP = 8.54 eV bildet hauptsächlich ein 1,2-Addukt **28**, dessen Konfiguration aber noch nicht bekannt ist. Die Produkt-Quantenausbeute beträgt in diesem Fall 0.3.

Tab. 2. Photolyse und Pyrolyse der Benzol-Dioxol-Addukte 3–8  
 A: Retrosplattung in Benzol und 1a bzw. b; B: Umlagerung; C: keine Reaktion

Pro- dukt	Photolyse <sup>a)</sup>		Pyrolyse <sup>c)</sup>	
	254 nm	>300 nm (PhCOCH <sub>3</sub> ) <sup>b)</sup>	760 Torr	0.1 Torr
3	A: gering <sup>d)</sup> B: zu 8	A: gering <sup>d)</sup> B: zu 8	A: $\geq 350^\circ\text{C}$	A: $\geq 350^\circ\text{C}$
4	A: stark <sup>d)</sup>	A: stark <sup>d)</sup> B: sehr gering <sup>e)</sup>	A: $\geq 350^\circ\text{C}$	A: $\geq 350^\circ\text{C}$
5	C	C	A: $\geq 500^\circ\text{C}$ B: zu 13 <sup>f)</sup>	A: $\geq 450^\circ\text{C}$ A: zu 13 <sup>f)</sup>
6	C	C	A: $\geq 500^\circ\text{C}$ B: zu 12 <sup>f)</sup>	A: $\geq 450^\circ\text{C}$ B: zu 12 <sup>f)</sup>
7	C	C	A: $\geq 500^\circ\text{C}$	A: $\geq 500^\circ\text{C}$
8	C	C	A: $\geq 400^\circ\text{C}$	A: $\geq 400^\circ\text{C}$

a) In Dioxan als Lösungsmittel.

b) PhCOCH<sub>3</sub>: Acetophenon als Sensibilisator.

c) Die Pyrolyse wurde in einem Quarzrohr mit einer Füllung aus Quarzglasscherben durchgeführt. Bei 760 Torr diente Stickstoff als Schutzgas (Verweilzeit <10 s). Die Pyrolyseprodukte wurden in zwei Fällen, die mit Eis bzw. flüssigem Stickstoff gekühlt wurden, aufgefangen.

d) Relativ zu 3 bzw. 4.

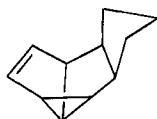
e) In sehr geringem Ausmaß ist eine Umlagerung in das entsprechende 1,4-Addukt nur bei der sensibilisierten Photoreaktion zu beobachten.

f) Umlagerung der 1,3-Addukte nur in sehr geringem Ausmaß.

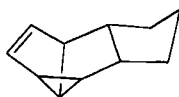
Die Konstitution der bisher noch nicht beschriebenen Verbindungen 3–18, 21–25, 27 und 28 wurde IR-, NMR- und massenspektroskopisch sowie durch Elementaranalysen bestätigt (Tabellen 3–7 und Exp. Teil).

Darüber hinaus entsteht aus 4 durch katalytische Hydrierung 18 und daraus nach anschließender Hydrolyse das *cis*-1,2-Diol 19. Dieses ist identisch mit dem bekannten Bicyclo[4.2.0]octan-7-*exo*,8-*exo*-diol<sup>19)</sup>; ebenso das aus 19 zugängliche Carbonat 20 mit 7-*exo*-8-*exo*-Carbonyldioxy-bicyclo[4.2.0]octan<sup>19)</sup>. Da 3 und 4 nach der Diels-Alder-Reaktion mit Tetracyanethylen und anschließender Hydrolyse das gleiche *cis*-1,2-Diol 15 ergeben, kommen den 1,2-Addukten 3 und 4 sowie den daraus abzuleitenden Verbindungen 13–21 und 27<sup>21)</sup> *exo*-Konfiguration zu.

Die Stereochemie von 7 ergibt sich als *endo*, da sich das Hauptprodukt 26 (mit *endo*-Konfiguration) aus der Photoaddition von Benzol an Vinylencarbonat<sup>20)</sup> direkt in 7 überführen läßt. 5 und 7 führen nach der Diels-Alder-Reaktion mit 1,4-Diphenyl-*sym*-tetrazin und anschließender Hydrolyse zu dem gleichen *cis*-1,2-Diol 24. Somit haben 5, 7 und die daraus abzuleitenden Verbindungen 22–25 *endo*-Konfiguration. 12 hat im „1,2-Teil“ *exo*- und im „1,3-Teil“ *endo*-Konfiguration.



29

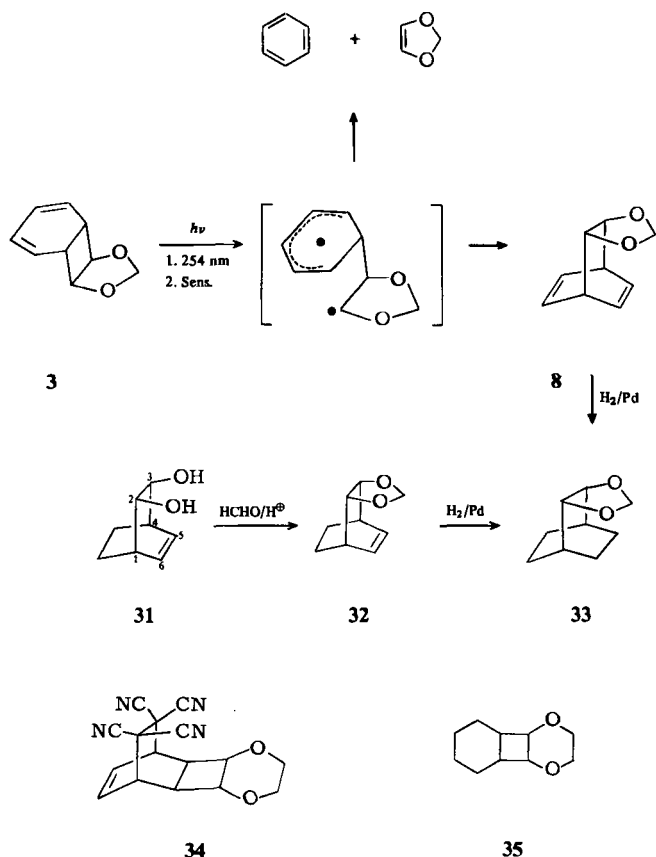


30

Die Stereochemie von **6** ergibt sich somit zwanglos als *exo*. Die Zuordnung der Konfiguration von **5**, **6** und **7** wird ferner bestätigt durch Vergleich der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten mit denen der bereits bekannten *endo*- bzw. *exo*-Benzol-Cyclopenten-Addukte **29** und **30**<sup>28,29)</sup> (die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **29** und **30** wurden hier erstmals gemessen).

Die Struktur des 1,4-Adduktes **8** wurde, wie in Schema 4 dargestellt, bewiesen: Ausgehend von dem bekannten Bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-*endo*-3-*endo*-diol (**31**)<sup>30)</sup> erhält man durch gezielte Synthese 1,2-Methylenedioxybicyclo[2.2.2]octan (**33**), identisch mit dem Hydrierungsprodukt von **8**.

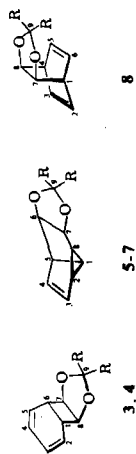
Schema 4



Entsprechend seiner Konstitution bildet **28** mit Tetracyanethylen das Diels-Alder-Addukt **34** und durch Hydrierung 7,8-Ethylendioxybicyclo[4.2.0]octan (**35**).

Die Dioxol-Dimeren **9** – **11** sind ebenfalls direkt aus **1a** bzw. **1b** durch sensibilisierte Photoaddition zugänglich. Sie lassen sich durch gezielte Synthesen auf die bereits literaturbekannten Dimerisierungsprodukte des Vinylencarbonats zurückführen<sup>31)</sup>.

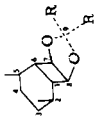


Tab. 3.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Benzol-Dioxol-Addukte 3 – 8, des Benzol-Dioxen-Addukts 28 sowie der Benzol-Cyclopenten-Addukte 29 und 30

Nr.	$\text{H}^1$	$\text{H}^2$	$\text{H}^3$	$\text{H}^4$	$\delta^1\text{H}$ (ppm), bez. auf TMS			$\text{H}^6$	$\text{H}^7$	$\text{H}^8$	R	Medium
3	2.89 (m; 1H)		5.75 (m; 4H)				2.89 (m; 1H)		4.56 (2H)		5.08 (s; 1H) 5.30 (s; 1H)	$\text{CDCl}_3$
4	2.82 (m; 1H)		5.64 (m; 4H)				2.82 (m; 1H)		4.43 (2H)		1.20 (s; 3H) 1.49 (s; 3H)	$\text{CCl}_4$
5	2.59 (m; 1H)	1.98 (m; 1H)	5.65 (m; 1H)	5.38 (m; 1H)	3.42 (m; 1H)		A: 4.05 (1H) B: 4.41 (1H)		1.80 (m; 1H)		4.86 (s; 1H) 5.19 (s; 1H)	$\text{CDCl}_3$
6	2.72 (m; 1H)	2.02 (m; 1H)	5.81 (m; 1H)	5.61 (m; 1H)	3.24 (m; 1H)		A: 4.95 (1H) B: 5.04 (1H)	$J_{AB} = 3.6 \text{ Hz}$	1.70 (m; 1H)		5.04 (s; 1H) 5.22 (s; 1H)	$\text{CDCl}_3$
7	2.56 (m; 1H)	1.83 (m; 1H)	5.57 (m; 1H)	5.32 (m; 1H)	3.29 (m; 1H)		4.20 (m; 2H)	$J_{AB} = 2.7 \text{ Hz}$	1.83 (m; 1H)		1.20 (s; 3H) 1.42 (s; 3H)	$\text{CCl}_4$
8	3.90 (m; 1H)	6.29 (m; 2H)	3.90 (m; 1H)		6.29 (m; 2H)				4.26 (m; 2H)		4.87 (s; 1H) 5.07 (s; 1H)	$\text{CDCl}_3$
28	3.12 (m; 1H)		5.71 (m; 4H)				3.12 (m; 1H)		4.26 (m; 2H)		3.60 (m; 4H) – $\text{CH}_2$ –	$\text{CCl}_4$
29 <sup>28</sup>	2.60 – 3.45 (m; 1H)	1.20 – 1.90 (m; 1H)	5.52 – 5.75 (m; 2H)				2.60 – 3.45 (m; 3H)				1.20 – 1.90 (m; 7H) und – $\text{CH}_2$ –	$\text{CDCl}_3$
30 <sup>28</sup>	2.00 – 3.10 (m; 1H)	1.20 – 2.00 (m; 1H)	5.35 – 5.58 (m; 2H)				2.00 – 3.10 (m; 3H)				1.20 – 2.00 (m; 7H) und – $\text{CH}_2$ –	$\text{CDCl}_3$

Tab. 3 (Fortsetzung)

Nr.	C <sup>1</sup>	C <sup>2</sup>	C <sup>3</sup>	C <sup>4</sup>	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm), bez. auf TMS in CDCl <sub>3</sub>	C <sup>5</sup>	C <sup>6</sup>	C <sup>7</sup>	C <sup>8</sup>	C <sup>9</sup>	R
4	37.73	122.84	123.86	123.86	122.84	37.73	85.00	85.00	112.78	26.54 27.53	
5	34.24	34.49	129.99	130.23	52.46	90.68	80.96	30.48	95.51	—	—
6	32.69	39.60	130.81	133.65	51.66	92.68	84.77	27.20	101.03	—	—
7	34.47	35.55	129.78	129.93	52.44	90.53	81.44	31.06	110.54	25.92 27.74	
8	42.38	133.98	133.98	42.38	132.37	132.37	79.26	79.26	98.63	—	—
28	35.64	123.41	124.75	124.75	123.41	35.64	79.29	79.29	62.73	CH <sub>2</sub>	
29	32.96	42.97	130.71	135.59	63.63	52.79	49.46	32.27	26.42	30.19 30.86	CH <sub>2</sub>
30	35.40	38.10	127.61	135.51	60.48	54.75	42.56	33.30	27.72	32.75 34.23	CH <sub>2</sub>

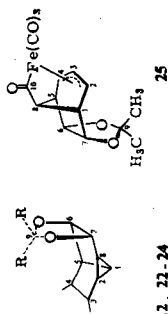
Tab. 4.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der *exo*-1,2-Benzol-Dioxol-Folgeprodukte 12–21 und 27

Nr.	H <sup>1</sup>	H <sup>2</sup>	H <sup>3</sup>	H <sup>4</sup>	$\delta$ (ppm), bez. auf TMS H <sup>1</sup>	H <sup>6</sup>	H <sup>7</sup>	H <sup>8</sup>	R	Medium
12 <sup>a)</sup>	1.80–3.00 (m; 2H) <sup>b)</sup>		6.26 (m; 2H)		1.80–3.00 (m; 2H) <sup>b)</sup>		4.05 (s; 2H)		1.20 (s; 3H) 1.47 (s; 3H)	$\text{CDCl}_3$
13 <sup>c)</sup>	2.50 (m; 1H)	2.68 (m; 1H)	6.78 (m; 2H)		2.68 (m; 1H)	2.50 (m; 1H)	4.28 (m; 2H)		5.10 (s; 1H) 5.28 (s; 1H)	DMSO
14 <sup>c)</sup>	2.50 (m; 1H)	2.66 (m; 1H)	6.77 (m; 2H)		2.66 (m; 1H)	2.50 (m; 1H)	4.26 (m; 2H)		1.15 (s; 3H) 1.50 (s; 3H)	DMSO
15	2.49 (m; 1H)	2.64 (m; 1H)	6.71 (m; 2H)		2.64 (m; 1H)	2.49 (m; 1H)	4.10 (m; 2H)		–	DMSO
16	2.68 (m; 1H)		5.70 (m; 4H)		2.68 (m; 1H)		4.11 (m; 2H)		–	DMSO
17	3.38 (m; 1H)		5.50–6.10 (m; 4H)		3.38 (m; 1H)		4.96 (d; 2H) $J \approx 1 \text{ Hz}$		–	$\text{CDCl}_3$
18	2.20 (m; 1H)		1.10–1.90 (m; 8H)		2.20 (m; 1H)		4.28 (m; 2H)		1.18 (s; 3H) 1.44 (s; 3H)	$\text{CCl}_4$
19 <sup>19)</sup>	2.23 (m; 1H)		1.10–1.90 (m; 8H)		2.23 (m; 1H)		4.02 (m; 2H)		–	$\text{CDCl}_3$
20 <sup>19)</sup>	2.69 (m; 1H)		1.10–1.90 (m; 8H)		2.69 (m; 1H)		4.75 (m; 2H)		–	$\text{CDCl}_3$
21	2.57 (m; 1H)	3.20 (m; 1H)	5.50 (m; 2H)		3.20 (m; 1H)	2.57 (m; 1H)	3.38 (s; 2H)		1.19 (s; 3H) 1.47 (s; 3H)	$\text{CDCl}_3$
27	3.06 (m; 1H)	5.22 (m; 1H)	6.68 (m; 2H)		5.22 (m; 1H)	3.06 (m; 1H)	4.24 (s; 2H)		1.31 (s; 3H) 1.66 (s; 3H) Ph: 7.50 (s; 5H)	$\text{CDCl}_3$

a) NMR-Daten des 1,3-Benzol-Dimethyldioxol-Teils in Tab. 5.

b) Genaue Zuordnung nicht möglich, da Überlagerung der NMR-Signale des 1,2- und 1,3-Benzol-Dimethyldioxol-Teils.

c) 270-MHz-Spektren auf Bruker-Gerät WH-270.

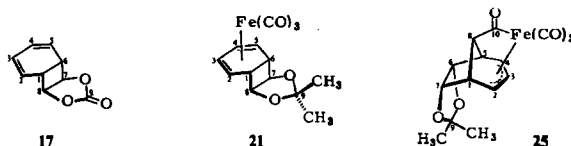
Tab. 5. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der *endo*-1,3-Benzol-Dioxol-Folgeprodukte 12 und 22–25

Nr.	H <sup>1</sup>	H <sup>2</sup>	H <sup>3</sup>	H <sup>4</sup>	δ (ppm), bez. auf TMS			H <sup>8</sup>	R	Phenyl	Medium
12 <sup>a)</sup>	1.80–3.00 <sup>b)</sup> (m; 1H)	1.40–1.70 (m; 1H)		1.80–3.00 (m; 3H) <sup>b)</sup>	H <sup>5</sup>	H <sup>6</sup>	H <sup>7</sup>				
22			1.80–3.20 (m; 4H) <sup>c)</sup>			4.28 (m; 2H)	1.40–1.70 (m; 1H)	1.28 (s; 3H) 1.54 (s; 3H)		–	CDCl <sub>3</sub>
23			1.70–3.00 (m; 5H)			4.34 (m; 2H)	1.80–3.20 (m; 1H)	4.83 (s; 1H) 5.21 (s; 1H)		7.47 (m; 6H) 7.90 (m; 4H)	CDCl <sub>3</sub>
24			1.70–3.00 (m; 4H) <sup>c)</sup>			4.30 (m; 2H)	1.70–3.00 (m; 1H)	1.24 (s; 3H) 1.55 (s; 3H)		7.46 (m; 6H) 7.93 (m; 4H)	CDCl <sub>3</sub>
25	2.47 (m; 1H)	4.69 (m; 1H)	5.30 (m; 1H)	4.69 (m; 1H)	2.47 (m; 1H)	4.05 (m; 2H)	1.70–3.00 (m; 1H)	6.02 (2 OH)		7.63 (m; 6H) 7.90 (m; 4H)	DMSO
						4.80 (s; 2H)	2.97 (m; 1H)	1.27 (s; 3H) 1.31 (s; 3H)		–	CDCl <sub>3</sub>

a) NMR-Daten des 1,2-Benzol-Dimethyldioxol-Teils in Tab. 4.

b) Siehe Fußnote<sup>b)</sup> von Tab. 4.

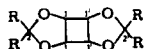
c) Teilweise in die NH-Form tautomerisiert: δ(NH) = 3.40 ppm.

Tab. 6.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten des „*exo*-1,2-Benzol-Vinylencarbonat-Addukts“ 17 sowie der Eisencarbonylkomplexe 21 und 25

Nr.	C <sup>1</sup>	C <sup>2</sup>	C <sup>3</sup>	$\delta$ (ppm), bez. auf TMS in $\text{CDCl}_3$						
17	39.45	121.18	124.31	124.31	121.18	39.45	83.88	83.88		—
21 <sup>a)</sup>	45.28	63.47	86.42	86.42	63.47	45.28	77.75	77.75	114.67	—
25 <sup>b)</sup>	45.51	76.03	85.37	76.03	45.51	78.97	78.97	87.28	110.66	252.43

<sup>a)</sup>  $\text{CH}_3$   $\delta$  = 26.30, 27.15 ppm;  $\text{Fe}(\text{CO})$   $\delta$  = 211.11 ppm.

<sup>b)</sup>  $\text{CH}_3$   $\delta$  = 23.97, 26.23 ppm;  $\text{Fe}(\text{CO})$   $\delta$  = 205.08, 206.84, 209.94 ppm.

Tab. 7.  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der dimeren Dioxole 9–11

Nr.	Konfiguration	$\text{H}^1, \text{H}^{1'}$	$^1\text{H}$ -NMR: $\delta$ (ppm), bez. auf TMS		$^{13}\text{C}$ -NMR: $\delta$ (ppm), bez. auf TMS in $\text{CDCl}_3$		
			R	Medium	C <sup>1</sup> , C <sup>1'</sup>	C <sup>2</sup> , C <sup>2'</sup>	R
9	<i>syn</i>	4.49	4.96 5.24	$\text{CDCl}_3$	74.43	99.81	—
10	<i>anti</i>	4.42	4.96 5.11	$\text{CDCl}_3$	78.46	97.35	—
11	<i>anti</i>	4.25	1.20 1.40	$\text{CCl}_4$	78.71	115.39	25.72 26.80

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie der *Stiftung Volkswagenwerk* (UV-Spektrometer Cary 14) durchgeführt, denen an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: nicht korrigiert. — IR-Spektren: Grating Infrared Spectrometer 377 der Fa. Perkin-Elmer. —  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Varian-Spektrometer T-60 (interner Standard TMS,  $\delta$  = 0 ppm) sowie teilweise Varian-Spektrometer EM-390 und Bruker-Gerät WH-270. —  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Varian-Spektrometer CFT-20. — UV-Spektren: Spektrometer Cary 14. — Massenspektren: Varian-Mat-Gerät CH 7 (GC-MS-Kopplung, Ionenquelle: 70 eV). — Gaschromatographie (GC): Analytische Gaschromatogramme: Fractovap 2101 AC der Fa. Carlo Erba (Biphenyl als interner Standard), Glassäulenfüllungen: a) 5% Apiezon L und b) 5% NPGS, beide auf Chromosorb WAW/DMCS (80–100 mesh). Präparative GC-Trennungen der Benzol-Dioxol- und Benzol-Cyclopenten-Addukte: Gerät APG 402 der Fa. Hupe-Busch, 4- bzw. 8-m-Säulenkombination aus NPGS mit einem Material auf Siliconbasis, beide auf Chromosorb<sup>32)</sup>.

Die 1,3-Dioxole **1a** – **c** wurden wie bei *Field*<sup>33)</sup> beschrieben hergestellt und aufgrund ihrer Oxidationsempfindlichkeit nur unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff) gehandhabt<sup>34)</sup>. Die übrigen Chemikalien wurden – sofern sie nicht durch den Handel zu beziehen waren – nach folgenden Vorschriften synthetisiert: 1,4-Dioxen (**2**) nach *Summerbell* und *Umhoefer*<sup>35)</sup>, 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion nach *Wamhoff* und *Wald*<sup>36)</sup>, *N,N'*-Carbonyldiimidazol nach *Staab* und *Wendel*<sup>37)</sup>, 1,4-Diphenyl-*sym*-tetrazin nach *Carboni* und *Lindsey*<sup>38)</sup> und Vinylencarbonat nach *Newman* und *Addor*<sup>39)</sup>.

1. Photoadditionen von Benzol an die 1,3-Dioxole **1a**, **b** und **c**, an Dioxen **2** und an Cyclopenten<sup>28)</sup>

a) Tauchbad-Bestrahlung

**Allgemeine Vorschrift:** Eine Lösung von 0.2 mol **1a**, **b** oder **c** bzw. **2** in 200 ml Benzol<sup>34)</sup> wird bei Raumtemp. mit einer Quecksilberniederdrucklampe TNN 15 W der Fa. Hanau in einem Gefäß mit Gaszuleitung und wassergekühltem Tauchschacht aus Quarzglas unter Stickstoff-Atmosphäre 60 h belichtet (ca. 50% Umsatz bei **1**). Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der ölige Rückstand einer Destillation i. Vak. unterworfen (gekühlte Vorlage). Man erhält so mit **1a**, **b** bzw. **c** Gemische der jeweiligen Benzol-Addukte, deren Gehalt an den 1,2-Addukten jedoch niedriger ist als in Tab. 1 angegeben (bei genügend langer Bestrahlung enthalten die Gemische kein 1,2-Addukt mehr).

**Aus 1a:** 8.3 g (55%), bestehend aus 20% **3**, 55% **5**, 10% **6**, 8% **8** sowie Spuren von **9** und **10**; Sdp. 87–90°C/10 Torr.

**Aus 1b:** 2.9 g (16%), bestehend aus 25% **4**, 70% **7**, ca. 1% 1,4-Addukt (zur Analyse s. 10), 1% eines weiteren 1:1-Addukts<sup>40)</sup> und 2% **11**; Sdp. 40–45°C/0.5 Torr.

**Aus 1c:** 3.3 g (40%) bei halbem Ansatz, bestehend aus zwei 1,3-Addukten (60%), zwei 1,2-Addukten (18%) und einem 1,4-Addukt (20%); Sdp. 40–50°C/0.2 Torr (zur Analyse s. 9).

**7,8-Ethylendioxybicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (28) aus 2:** Das Reaktionsgemisch besteht aus 90% des 1,2-Addukts **28** und 10% eines Produkts unbekannter Konstitution. Die Produktbildung erreicht bereits nach 1 Tag ein Maximum, bleibt aber bis zum vollständigen Umsatz von **2** konstant. Danach nimmt die Konzentration wieder ab. Bei nur geringem Umsatz erhält man nach der Destillation bei 50°C/0.1 Torr 2.5 g (8%) **28** in 98proz. Reinheit.

IR (kap.): 3015 (= C–H); 1576 cm<sup>–1</sup> (C=C). – MS: *m/e* = 164 (1%, M<sup>+</sup>), 91 (15%, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>), 86 (100%, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>), 78 (8%, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>), 65 (5%, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>), 73 (44%, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>), 58 (27%, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>), 52 (4%, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>), 51 (6%, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>), 39 (7%, C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>).

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (164.2) Ber. C 73.14 H 7.37 Gef. C 73.01 H 7.30

**Aus Cyclopenten**<sup>28)</sup>: Die Photoaddition wurde in Abänderung der Vorschrift<sup>28)</sup> mit einer 300-W-Quecksilberniederdrucklampe der Fa. Gräntzel (Karlsruhe) durchgeführt. Bei fünffachem Ansatz wurde 7 Tage bestrahlt. Die Ausbeute des 5:1-Gemisches aus **29** und **30** betrug etwa 10%. Die Addukte wurden mittels präp. Gaschromatographie getrennt (4-m-Säulenkombination aus NPGS und SE 30)<sup>32)</sup>.

**endo-Tetracyclo[6.3.0.0<sup>2,11</sup>.0<sup>3,7</sup>]undec-9-en (29):** Farbloser Feststoff, Schmp. 34°C<sup>41)</sup>, Reinheit 99%.

**exo-Tetracyclo[6.3.0.0<sup>2,11</sup>.0<sup>3,7</sup>]undec-9-en (30):** Farbloses Öl von 90proz. Reinheit. – Die übrigen physikalischen Daten stimmen mit den Literaturergebnissen überein<sup>28)</sup>. Die erstmals gemessenen <sup>13</sup>C-NMR-Spektren finden sich in Tab. 3.

## b) Bestrahlung im Umlauf-Photoreaktor

Da die 1,2-Addukte photochemisch labil sind, arbeitet man zu ihrer Isolierung besser mit einer Apparatur zur kontinuierlichen Trennung des Reaktionsprodukts<sup>42)</sup> (Umlauf-Photoreaktor), in der die Primärprodukte keiner weiteren photochemischen Reaktion unterliegen.

**Allgemeine Vorschrift:** Eine Lösung von 0.2 mol **1a**, **b** oder **c** in 200 ml Benzol<sup>34)</sup> wird in dem Umlauf-Photoreaktor<sup>42)</sup> unter Stickstoff-Atmosphäre zum Sieden erhitzt. Die Temperatur der Kühlflüssigkeit beträgt dabei 0°C (besonders **1a** wird aufgrund seiner hohen Flüchtigkeit leicht aus der Apparatur herausgetrieben). Das im Kühler kondensierte Benzol-Dioxol-Gemisch wird mit einer 15-W-Quecksilberniederdrucklampe, die sich in einem wassergekühlten Tauchschacht aus Quarzglas befindet, 90 h bestrahlt und läuft direkt danach in die Vorlage zurück. Die Aufarbeitung geschieht wie unter a) beschrieben.

**Aus 1a:** 9.0 g (60%), bestehend aus 30% **3**, 55% **5**, 7% **6**, 6% **8** sowie Spuren von **9** und **10**; Sdp. 87–90°C/10 Torr.

**Aus 1b:** 7.9 g (44%), bestehend aus 72% **4**, 24% **7**, ca. 1% 1,4-Addukt (zur Analyse s. 10), 1% eines weiteren 1:1-Addukts<sup>40)</sup> und 2% **11**; Sdp. 40–45°C/0.5 Torr.

**Aus 1c:** 4.8 g (58%) bei halbem Ansatz, bestehend aus zwei 1,3-Addukten (40%), zwei 1,2-Addukten (40%) und einem 1,4-Addukt (16%); Sdp. 40–50°C/0.2 Torr (zur Analyse s. 9).

Das Produktgemisch von **4** und **7** aus **1b** sollte sofort weiterverarbeitet werden, um eine Dimerisierung zu **12** zu verhindern. In Lösung oder bei tiefen Temperaturen ist es längere Zeit haltbar.

**2. Isolierung der Addukte 5, 6 und 8:** Vor der gaschromatographischen Trennung muß aus dem durch Tauchbadbestrahlung erhaltenen Benzol-Dioxol-Adduktgemisch das 1,2-Addukt **3** entfernt werden, da dieses unter den GC-Bedingungen pyrolysiert wird.

Dazu wird das Adduktgemisch wie in 4. beschrieben mit der äquimolaren Menge Tetracyanethylen in Benzol behandelt und **3** in Form des Diels-Alder-Produktes **13** quantitativ abgetrennt. Das resultierende Gemisch aus **5**, **6** und **8** wird nach Destillation bei 85–90°C/10 Torr mittels präp. Gaschromatographie getrennt<sup>32)</sup> (8-m-Säulenkombination aus NPGS und SE 33): Das Hauptprodukt **5** fällt bereits nach einem Durchgang in 99.5proz. Reinheit an, **6** und **8** konnten nur unter großen Verlusten durch eine Nachreinigung in 98–99proz. Reinheit erhalten werden (Gesamtretentionszeit 4 h).

**endo-6,7-Methylenedioxytricyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>]oct-3-en (5):** Farbloses Öl. – IR (kap.): 3050 (=C–H); 1594 cm<sup>-1</sup> (C=C). – MS: *m/e* = 151 (0.4%, M + 1<sup>+</sup>), 150 (3%, M<sup>+</sup>), 120 (4%, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sup>+</sup>), 119 (8%, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sup>+</sup>), 104 (51%, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>), 92 (15%, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>), 91 (92%, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>), 78 (20%, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>), 72 (100%, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>), 71 (25%, C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>), 65 (25%, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>), 52 (5%, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>), 51 (11%, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>), 39 (19%, C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>).

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (150.2) Ber. C 71.98 H 6.71

**5** Gef. C 71.89 H 6.75

**6** Gef. C 71.85 H 6.63

**8** Gef. C 71.83 H 6.67

**exo-6,7-Methylenedioxytricyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>]oct-3-en (6):** Farbloses Öl, polymerisiert nach mehreren Wochen. – IR (kap.): 3050 (=C–H), 1600 cm<sup>-1</sup> (C=C). – MS: *m/e* = 150 (0.5%, M<sup>+</sup>), 120 (5%, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sup>+</sup>), 119 (7%, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sup>+</sup>), 104 (82%, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>), 92 (15%, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>), 91 (100%, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>), 78 (38%, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>), 72 (52%, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>), 71 (16%, C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>), 65 (30%, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>), 52 (7%, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>), 51 (13%, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>), 39 (25%, C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>).

**7,8-Methylenedioxybicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien (8):** Farbloser Feststoff, Schmp. ca. 0°C. – IR (kap.): 3060 (=C–H); 1587 cm<sup>-1</sup> (C=C). – MS: *m/e* = 149 (0.4%, M – 1<sup>+</sup>), 103 (2%,

$C_8H_7^+$ ), 92 (2%,  $C_7H_8^+$ ), 91 (18%,  $C_7H_7^+$ ), 78 (7%,  $C_6H_6^+$ ), 72 (100%,  $C_3H_4O_2^+$ ), 71 (30%,  $C_3H_3O_2^+$ ), 65 (9%,  $C_5H_5^+$ ), 52 (3%,  $C_4H_4^+$ ), 51 (6%,  $C_4H_3^+$ ), 39 (12%,  $C_3H_3^+$ ).

### 3. Isolierung der Addukte 4 und 7

#### *exo-7,8-Isopropylidendioxycyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (4)*

**Methode a (durch Entfernung von 7 aus dem Adduktgemisch):** 10 g des durch Bestrahlung in dem Umlauf-Photoreaktor erhaltenen, aus 4 und 7 bestehenden Adduktgemisches werden wie in 5. beschrieben zur Entfernung von 7 mit 1,4-Diphenyl-*sym*-tetrazin behandelt. Danach destilliert man das Lösungsmittel ab und extrahiert den teilweise kristallinen Rückstand dreimal mit kaltem Pentan. Die destillative Aufarbeitung ergibt 5.4 g 4 (75%, bezogen auf vorhandenes 4) vom Sdp. 43 °C/0.2 Torr.

**Methode b (durch direkte Isolierung aus dem Adduktgemisch):** Aus 10 g des Adduktgemisches (vgl. Methode a) werden wie in 4. beschrieben mit Pentacarbonylisen der Eisencarbonylkomplex **21** hergestellt. Nach wiederholter Kristallisation der Mutterlauge erhält man 6.2 g (48%) **21** vom Schmp. 149 – 150 °C.

Die Spaltung von **21** erfolgt nach der von Shyo und Hazum<sup>12)</sup> beschriebenen Methode: Dazu werden 6.2 g **21** und 10.3 g Trimethylamin-*N*-oxid<sup>43)</sup> in 150 ml absol. Aceton mehrere h bei Raumtemp. gerührt. Man filtriert von den abgeschiedenen Eisenverbindungen, destilliert das Lösungsmittel ab und reinigt das freigesetzte 4 durch Destillation im Vakuum. Man erhält so 2.4 g (68%) reines 4 vom Sdp. 43 °C/0.2 Torr.

IR (kap.): 3025, 3055 (= C–H); 1583 (C=C, sym.); 1600  $cm^{-1}$  (C=C, antisym.). – MS:  $m/e$  = 178 (1.3%,  $M^+$ ), 163 (7%,  $M - CH_3^+$ ), 120 (11%,  $M - Aceton^+$ ), 103 (9%,  $C_8H_7^+$ ), 100 (48%,  $C_5H_8O_2^+$ ), 91 (78%,  $C_7H_7^+$ ), 85 (100%,  $C_4H_5O_2^+$ ), 78 (9%,  $C_6H_6^+$ ), 65 (16%,  $C_5H_5^+$ ), 60 (20%), 52 (5%,  $C_4H_4^+$ ), 51 (8%,  $C_4H_3^+$ ), 43 (41%,  $C_2H_3O^+$ ), 41 (20%), 39 (22%,  $C_3H_3^+$ ).

$C_{11}H_{14}O_2$  (178.2) Ber. C 74.13 H 7.92 Gef. C 74.07 H 7.87

#### *endo-6,7-Isopropylidendioxycyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>]oct-3-en (7)*

**Methode a (direkte Synthese):** **1b** wird wie in 1 a) beschrieben mit Benzol umgesetzt, jedoch mit folgenden Abänderungen: 20 g (0.2 mol) **1b** in 500 ml absol. Benzol (um die Bildung von **11** möglichst gering zu halten, gibt man **1b** in 3 Portionen zu); 300-W-Quecksilber-Niederdrucklampe der Fa. Gräntzel (Karlsruhe); Bestrahlungsdauer 48 h. Nach der destillativen Aufarbeitung erhält man unter Verlust des photochemisch labilen 1,2-Addukts 4 3.9 g (11%) **7** vom Sdp. 45 °C/0.1 Torr.

**Methode b (durch Entfernung von 4 aus dem Adduktgemisch):** 10 g des durch Bestrahlung im Umlauf-Photoreaktor erhaltenen, aus 4 und 7 bestehenden Adduktgemisches (s. 1 b) werden wie in 4. beschrieben zur Entfernung von 4 mit Tetracyanethylen behandelt. Die destillative Aufarbeitung der von **14** filtrierten Lösung ergibt 1.8 g **7** (75%, bezogen auf vorhandenes 7) vom Sdp. 45 °C/0.1 Torr.

IR (kap.): 3030, 3050 (= C–H); 1592  $cm^{-1}$  (C=C). – MS:  $m/e$  = 178 (0.8%,  $M^+$ ), 163 (1.6%,  $M - CH_3^+$ ), 120 (53%,  $M - Aceton^+$ ), 103 (19%,  $C_8H_7^+$ ), 100 (7%,  $C_5H_8O_2^+$ ), 91 (100%,  $C_7H_7^+$ ), 85 (16%,  $C_4H_5O_2^+$ ), 78 (6%,  $C_6H_6^+$ ), 65 (15%,  $C_5H_5^+$ ), 55 (15%), 52 (3%,  $C_4H_4^+$ ), 51 (5%,  $C_4H_3^+$ ), 43 (27%,  $C_2H_3O^+$ ), 39 (15%,  $C_3H_3^+$ ).

$C_{11}H_{14}O_2$  (178.2) Ber. C 74.13 H 7.92 Gef. C 74.01 H 7.87

### 4. Folgeprodukte aus den 1,2-Addukten: 12 – 21, 27, 34 und 35

**6,7;12,13-Bis(isopropylidendioxy)hexacyclo[8.4.2.0<sup>2,9</sup>.0<sup>3,5</sup>.0<sup>4,8</sup>.0<sup>11,14</sup>]hexadec-15-en (12):** Äquimolare Mengen von 4 und 7 bilden bereits bei Raumtemp. innerhalb von wenigen Tagen quantitativ das Diels-Alder-Addukt **12** vom Schmp. 207 °C.

**12** bildet sich ebenfalls unter den gleichen Bedingungen aus Adduktgemischen von 4 und 7 unterschiedlichster Zusammensetzung.



IR (KBr): 3005, 3025 ( $=C-H$ ); 1640  $cm^{-1}$  ( $C=C$ ). – MS:  $m/e = 356$  (0.5%,  $M^+$ ), 341 (26%,  $C_{21}H_{25}O_4^+$ ), 283 (10%,  $C_{18}H_{19}O_3^+$ ), 178 (9%,  $C_{11}H_{14}O_2^+$ ), 163 (2%,  $C_{10}H_{11}O_2^+$ ), 120 (85%,  $C_8H_8O^+$ ), 100 (100%,  $C_5H_8O_2^+$ ), 91 (89%,  $C_7H_7^+$ ), 85 (37%,  $C_4H_5O_2^+$ ), 78 (6%,  $C_6H_6^+$ ), 65 (7%,  $C_5H_5^+$ ), 43 (29%,  $C_2H_3O^+$ ).

$C_{22}H_{28}O_4$  (356.4) Ber. C 74.13 H 7.92 Gef. C 74.25 H 8.03

**Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Tetracyanethylen-Addukte 13, 14 und 34:** Eine Lösung von 0.01 mol **3**, **4** bzw. **28** (oder auch entsprechende Mengen der Adduktgemische) wird mit 1.3 g (0.01 mol) Tetracyanethylen (TCNE) in 50 ml absol. Benzol bei Raumtemp. gerührt. Bereits nach wenigen min beginnt sich das Diels-Alder-Produkt **13**, **14** bzw. **34** abzuscheiden. Das Ende der Reaktion erkennt man daran, daß bei weiterer Zugabe an TCNE die gelb-grüne Farbe bestehen bleibt. Das Produkt wird abgesaugt und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. >95%.

*anti-3,4-Methylenedioxy-exo-tricyclo[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]dec-9-en-7,7,8,8-tetracarbonitril (13):* Schmp. 285°C (Zers.). – IR (KBr): 3090 ( $=C-H$ ); 2250 ( $C\equiv N$ ); 1620  $cm^{-1}$  ( $C=C$ ).

$C_{15}H_{10}N_4O_2$  (278.3) Ber. C 64.74 H 3.62 N 20.14 Gef. C 64.73 H 3.64 N 20.30

*anti-3,4-Isopropylidendioxy-exo-tricyclo[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]dec-9-en-7,7,8,8-tetracarbonitril (14):* Schmp. 260°C (Zers.). – IR (KBr): 3090 ( $=C-H$ ); 2245 ( $C\equiv N$ ); 1622  $cm^{-1}$  ( $C=C$ ).

$C_{17}H_{14}N_4O_2$  (306.3) Ber. C 66.65 H 4.61 N 18.29 Gef. C 66.59 H 4.63 N 18.19

*3,4-Ethylenedioxytricyclo[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]dec-9-en-7,7,8,8-tetracarbonitril (34):* Schmp. 275°C (Zers.). – IR (KBr): 3075 ( $=C-H$ ); 2250 ( $C\equiv N$ ); 1620  $cm^{-1}$  ( $C=C$ ). –  $^1H$ -NMR (DMSO,  $H_0 = 270$  MHz):  $\delta = 6.75$  ( $=CH$ , 2H); 4.21 (OCH, 2H); 3.78 (OCH<sub>2</sub>, 4H); 2.93 (tert. CH, 2H); 2.50 (tert. CH, 2H).

$C_{16}H_{12}N_4O_2$  (292.3) Ber. C 65.74 H 4.14 N 19.17 Gef. C 65.68 H 4.07 N 19.00

*3-anti,4-anti-Dihydroxy-exo-tricyclo[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]dec-9-en-7,7,8,8-tetracarbonitril (15):* 3.0 g **14**<sup>44)</sup> ergeben nach 3 stdg. Erhitzen unter Rückfluß in einem Gemisch aus Methanol und verd. Salzsäure eine klare Lösung. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Ethanol erhält man 2.2 g (85%) **15** vom Schmp. 230°C (Zers.). – IR (KBr): 3420, 3480 (OH); 3075 ( $=C-H$ ); 2245 ( $C\equiv N$ ); 1620  $cm^{-1}$  ( $C=C$ ).

$C_{14}H_{10}N_4O_2$  (266.3) Ber. C 63.15 H 3.79 N 21.04 Gef. C 63.25 H 3.91 N 20.87

Durch Acetalisierung mit Paraformaldehyd<sup>33)</sup> bzw. Aceton<sup>33)</sup> erhält man aus **15** wieder **13** bzw. **14** mit 80–90% Ausbeute.

*Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien-7-exo,8-exo-diol (16):* **16** unterliegt in Gegenwart von starken Säuren unkontrollierten Folgereaktionen. Deshalb wird die Hydrolyse von **4** analog zu der Vorschrift von Grewe und Nolte<sup>23)</sup> durchgeführt, jedoch mit folgenden Abänderungen (max. Temp. +20°C): 10 g **4** werden in 100 ml 80proz. Essigsäure 3 h gerührt (die Reaktion läßt sich gaschromatographisch auf Apiezon L verfolgen). Unter Eiskühlung wird mit Natronlauge neutralisiert und anschließend mehrmals mit Ether extrahiert. Die Etherextrakte werden dann bis zur neutralen Reaktion mit verd. Natronlauge und Wasser gewaschen und getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. teilweise abdestilliert. Bei –15°C kristallisieren 4.3 g (55%) **16** vom Schmp. 63–65°C. – IR (KBr): 3300 (OH); 3025 ( $=C-H$ ); 1615 ( $C=C$ , antisym.); 1573  $cm^{-1}$  ( $C=C$ , sym.).

$C_8H_{10}O_2$  (138.2) Ber. C 69.54 H 7.30 Gef. C 69.40 H 7.21

*exo-7,8-Carbonyldioxybicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (17):* 4.3 g **16** werden nach Staab<sup>45)</sup> mit  $N,N'$ -Carbonyldiimidazol<sup>37,45)</sup> umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt nach Hartmann et al.<sup>19)</sup>; das Produkt wird durch Filtrieren einer Methylenchloridlösung über Kieselgel gereinigt. Man erhält so 3.9 g (76%) **17** vom Schmp. 157°C (Zers.). Dünnschichtchromatographie: Adsorptionsmittel

bas. Aluminiumoxid mit F 254, Laufmittel Dioxan/Cyclohexan (1:9),  $R_F = 0.56$ . – IR (KBr): 3040 (= C–H); 1770, 1815 (C=O); 1615 (C=C, antisym.); 1582  $\text{cm}^{-1}$  (C=C, sym.).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$  (164.2) Ber. C 65.85 H 4.91 Gef. C 65.69 H 5.03

**Hydrierung zu 20:** Bei der Hydrierung von 17 in Dioxan mit einem Pd/A-Kohle-Katalysator entsteht quantitativ 20<sup>19)</sup> (s. u.).

**exo-7,8-Isopropylidendioxy-cis-bicyclo[4.2.0]octan (18):** Bei der Hydrierung von 4 in Dioxan mit einem Pd/A-Kohle-Katalysator entsteht quantitativ 18 als farbloses Öl.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$  (182.3) Ber. C 72.49 H 9.95 Gef. C 72.41 H 9.90

**cis-Bicyclo[4.2.0]octan-7-exo,8-exo-diol (19):** 3.0 g 18 werden in verd. Methanol mit verd. Salzsäure als Katalysator 15 min zum Sieden erhitzt (der Reaktionsverlauf kann gaschromatographisch auf Apiezon L kontrolliert werden). Danach wird das Methanol größtenteils abdestilliert und die wäßrige Phase mehrmals mit Ether extrahiert. Nach Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man 1.9 g (81%) viskoses Öl, das sich bereits spektroskopisch als 19 identifizieren läßt<sup>19)</sup>. Bei 0°C, gelöst in einem Ether-Pentan-Gemisch, beginnt das Öl nach einigen Tagen zu kristallisieren. Man erhält so 1.0 g (42%) 19 vom Schmp. 60°C (Lit.<sup>19)</sup> 60–61°C). – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3570, 3620  $\text{cm}^{-1}$  (OH).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$  (142.2) Ber. C 67.57 H 9.92 Gef. C 67.42 H 9.81

**exo-7,8-Carbonyldioxy-cis-bicyclo[4.2.0]octan (20):** Aus 19 nach Hartmann et al.<sup>19)</sup> dargestellt, identisch mit dem dort beschriebenen *exo,cis*-Carbonat.

**Tricarbonyl[2 – 5- $\eta$ -(exo-7,8-isopropylidendioxybicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien)]eisen (21):** 5.0 g 4 werden mit 10 ml Pentacarbonyleisen in 150 ml absol. Tetrahydrofuran 10 h unter Durchleiten von Stickstoff mit einer Quecksilberhochdrucklampe HPK 125 W belichtet (Pyrex-Filter). Der Reaktionsverlauf kann dünnstschichtchromatographisch verfolgt werden. Die dunkelrote Lösung wird unter Ausschluß von Feuchtigkeit durch basisches Aluminiumoxid filtriert (Mühlheimer Fritte). Von der gelben Lösung wird bei Raumtemp. das Tetrahydrofuran abdestilliert und der gelbe kristalline Rückstand durch eine Tieftemperaturkristallisation aus Methylenchlorid/Benzin (40–80°C) bei –70°C gereinigt. Nach Filtrieren durch eine Mühlheimer Fritte und Trocknen im Stickstoffstrom erhält man 7.3 g (82%) 21 in Form von gelben Nadeln. Schmp. 149–150°C.

IR (Cyclohexan): 3055 (= C–H); 2048, 1985, 1977 ( $\text{FeCO}$ ); 1440, 1452  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). – MS:  $m/e = 318$  (0.5%,  $\text{M}^+$ ), 290 (11%,  $\text{M} - \text{CO}^+$ ), 262 (11%,  $\text{M} - 2\text{CO}^+$ ), 234 (2%,  $\text{M} - 3\text{CO}^+$ ), 190 (16%,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2^+$ ), 178 (0.2%,  $\text{M} - \text{Fe}(\text{CO})_3^+$ ), 176 (9%,  $\text{M} - (3\text{CO} + \text{Aceton})^+$ ), 162 (58%,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{FeCO}^+$ ), 134 (100%,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Fe}^+$ ), 100 (1.3%,  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2^+$ ), 91 (11%,  $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ), 78 (2.3%,  $\text{C}_6\text{H}_6^+$ ), 56 (50%,  $\text{Fe}^+$ ), 28 (15%,  $\text{CO}^+$ ). – Dünnschichtchromatographie: Adsorptionsmittel bas. Aluminiumoxid mit F 254, Laufmittel Benzin (40–80°C)/Methylenchlorid (1:1),  $R_F = 0.46$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{FeO}_5$  (318.1) Ber. C 52.86 H 4.44 Gef. C 52.91 H 4.52

**(exo-9,10-Isopropylidendioxy)-4-phenyl-2,4,6-triazatetracyclo[5.4.2.0<sup>2,6</sup>.0<sup>8,11</sup>]tridec-12-en-3,5-dion (27)<sup>21)</sup>:** 3.0 g 4 und 2.9 g 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion<sup>36)</sup> werden in 100 ml Dioxan bei Raumtemp. gerührt. Bereits nach kurzer Zeit entfärbt sich die Lösung. Bei Zugabe von weiteren 0.1 g des Dienophils bleibt die rote Farbe bestehen (vollständiger Umsatz). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Dioxan/Ether erhält man 5.4 g (91%) 27 vom Schmp. 241°C. – IR (KBr): 3060, 3025 (= C–H); 1772, 1710 (CO–N–CO); 1595  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4$  (353.4) Ber. C 64.58 H 5.42 N 11.89 Gef. C 64.48 H 5.35 N 11.70

27 kann auch durch Reaktion des Triazolindions mit dem Adduktgemisch aus 4 und 7 hergestellt werden. Dabei reagiert jedoch auch 7<sup>22)</sup>.

**7,8-Ethylendioxybicyclo[4.2.0]octan (35):** Analog zur Synthese von **18** aus **4** erhält man bei der Hydrierung von **28** die gesättigte Verbindung **35** in quantitativer Ausb. als farbloses Öl. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.2 - 1.6$  (m, 8H); 2.50 (m, 2H); 3.55 (m, 4H); 3.90 (m, 2H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (168.2) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 71.30 H 9.48

#### 5. Folgeprodukte aus den 1,3-Addukten: **22 – 25**

**Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Diels-Alder-Produkte 22, 23:** Eine Lösung von 0.01 mol **5** bzw. **7** (oder auch entsprechende Mengen der Adduktgemische) wird mit 2.4 g 1,4-Diphenyl-sym-tetrazin in 50 ml Toluol 1.5 h zum Sieden erhitzt. Den vollständigen Ablauf der Reaktion erkennt man daran, daß bei weiterer Zugabe des Tetrazins die rote Farbe bestehen bleibt. Danach destilliert man das Lösungsmittel ab und kristallisiert aus Essigester/Benzin um. Ausb. 75 – 80%.

**(endo-10,11-Methyendioxy)-4,7-diphenyl-5,6-diazatetracyclo[7.3.0.0<sup>2,12</sup>.0<sup>3,8</sup>]dodeca-4,6-dien (22)<sup>46)</sup>:** Schmp. 208 °C (Zers.). – IR (KBr): 3055, 3035 (=C–H); 1575  $\text{cm}^{-1}$  (C=C–C=N).

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$  (356.4) Ber. C 77.50 H 5.66 N 7.86 Gef. C 77.57 H 5.69 N 7.78

**(endo-10,11-Isopropylidendioxy)-4,7-diphenyl-5,6-diazatetracyclo[7.3.0.0<sup>2,12</sup>.0<sup>3,8</sup>]dodeca-4,6-dien (23)<sup>46)</sup>:** Schmp. 223 °C (Zers.). – IR (KBr): 3060, 3050 (=C–H); 1575 (C=C–C=N).

$\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$  (384.5) Ber. C 78.10 H 6.29 N 7.29 Gef. C 78.02 H 6.30 N 7.18

**4,7-Diphenyl-5,6-diazatetracyclo[7.3.0.0<sup>2,12</sup>.0<sup>3,8</sup>]dodeca-4,6-dien-10-endo,11-endo-diol (24):** **23** läßt sich durch Erhitzen zum Sieden in einem Gemisch aus Methanol/verd. Salzsäure in 80proz. Ausb. zum Diol hydrolysieren. Das Ende der Reaktion erkennt man an der vollständigen Auflösung von **23** (ca. 10 h). Schmp. 229 °C. – IR (KBr): 3400 (OH); 3050 (=C–H); 1598, 1576  $\text{cm}^{-1}$  (C=C–C=N).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$  (344.4) Ber. C 76.72 H 5.85 N 8.14 Gef. C 76.59 H 5.77 N 8.25

**Tricarbonyl[2-4- $\eta$ -(endo-6,7-isopropylidendioxybicyclo[3.2.1]oct-3-en-2-yl-8-syn-ylcarbonyl)]-eisen (25):** Wie zur Synthese von **21** beschrieben (s. Kap. 4), werden 8.9 g (0.05 mol) **7** mit 20 ml Pentacarbonyleisen umgesetzt und aufgearbeitet. Bei der Tieftemperaturkristallisation ist zu beachten, daß die Löslichkeit von **25** in dem Methylenchlorid-Benzin-Gemisch größer ist als bei **21** (kann zur Trennung der Addukte **4** und **7** ausgenutzt werden, s. a. Kap. 3). Man erhält so 7.0 g (40%) **25** in gelben Kristallen vom Schmp. 108 – 109 °C.

IR (Cyclohexan): 2063, 2050, 2004, 1999, 1986, 1984 ( $\text{FeCO}$ ); 1670 (C=O); 1480, 1470  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). – MS:  $m/e = 346$  (0.3%,  $\text{M}^+$ ), 318 (0.6%,  $\text{M} - \text{CO}^+$ ), 290 (18%,  $\text{M} - 2 \text{CO}^+$ ), 262 (12%,  $\text{M} - 3 \text{CO}^+$ ), 234 (2%,  $\text{M} - 4 \text{CO}^+$ ), 190 (17%,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2^+$ ), 178 (0.1%,  $\text{M} - \text{Fe}(\text{CO})_4^+$ ), 176 (8%,  $\text{M} - (3 \text{CO} + \text{Aceton})^+$ ), 162 (64%,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{FeCO}^+$ ), 134 (100%,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Fe}^+$ ), 100 (0.7%,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2^+$ ), 91 (11%,  $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ), 78 (2%,  $\text{C}_6\text{H}_6^+$ ), 56 (42%,  $\text{Fe}^+$ ), 28 (24%,  $\text{CO}^+$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{FeO}_6$  (346.1) Ber. C 52.05 H 4.08 Gef. C 52.14 H 4.20

#### 6. Synthese der Bicyclo[2.2.2]octan-Derivate **31 – 33**

**Bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-endo,3-endo-diol (31)** wurde nach Lambert und Holcomb hergestellt<sup>30)</sup>.

**endo-5,6-Methyendioxybicyclo[2.2.2]oct-2-en (32):** **31** wird analog zu der Vorschrift von Field<sup>33)</sup> mit Paraformaldehyd zu dem Dioxolanderivat **32** acetalisiert (vgl. auch Synthese von **13** aus **15**, Kap. 4). Farbloses Öl, Ausb. 75%. – IR (kap.): 3050 (=C–H); 1618  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.25$  (m, 2  $\text{CH}_2$ ); 2.83 (m, 2 tert. CH); 3.92 (m, 2 OCH); 4.53 und 4.82 (s,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ); 6.02 (m, 2 =CH).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$  (152.2) Ber. C 71.02 H 7.95 Gef. C 71.16 H 7.99

**2,3-Methylenedioxybicyclo[2.2.2]octan (33):** Bei der Hydrierung von **32** in Essigester mit einem Palladium/A-Kohle-Katalysator erhält man **33** in quantitativer Ausb. vom Sdp. 89°C/15 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.15–1.88 (m, 4 CH<sub>2</sub>, 2 tert. CH); 3.87 (m, 2 OCH); 4.71 und 5.16 (s, OCH<sub>2</sub>O).

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (154.2) Ber. C 70.10 H 9.15 Gef. C 69.99 H 9.06

### 7. Gezielte Synthese der Dioxol-Dimeren 9–11

**Allgemeine Vorschrift:** Eine Lösung aus 0.1 mol **1a** bzw. **1b** und 1 g Acetophenon in 100 ml Dioxan werden mit einer Quecksilberhochdrucklampe Philips HPK 125 W in einem Photoreaktor mit Gaszuleitung und wassergekühltem Tauschschacht aus Pyrexglas unter Stickstoff-Atmosphäre 40 h bestrahlt (der Reaktionsverlauf kann gaschromatographisch auf Apiezon L kontrolliert werden). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man aus der Reaktion mit **1a** ein flüssiges Produktgemisch, das aus **9** und **10** (7:13) besteht. Dieses wird durch fraktionierte Destillation getrennt, und die einzelnen Produkte werden durch Umkristallisieren aus Pentan gereinigt. Aus der Reaktion mit **1b** erhält man direkt das kristalline Dimerisierungsprodukt **11**, das ebenfalls aus Pentan umkristallisiert wird.

**syn-1,2;3,4-Bis(methylenedioxy)cyclobutan (9):** Schmp. 73–74°C, Sdp. >100°C/10 Torr. – IR (KBr): 3005, 2970, 2915, 2775 (νCH); 1505 (δCH<sub>2</sub>); 1392, 1400 cm<sup>-1</sup> (δCH). – MS: kein M<sup>+</sup>, m/e = 143 (0.3%, M – 1<sup>+</sup>), 115 (0.1%, M – CHO<sup>+</sup>), 114 (0.6%, M – CH<sub>2</sub>O<sup>+</sup>), 85 (5.5%, M – CH<sub>2</sub>O – CHO<sup>+</sup>), 84 (1.6%, M – 2 CH<sub>2</sub>O<sup>+</sup>), 72 (100%, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>), 71 (22.5%, C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>), 55 (7.4%, 85 – CHO<sup>+</sup>), 39 (1.8%, C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>), 31 (7.0%, CH<sub>3</sub>O<sup>+</sup>), 30 (2.8%, CH<sub>2</sub>O<sup>+</sup>), 29 (14.3%, CHO<sup>+</sup>).

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> (144.1) Ber. C 50.00 H 5.60 Gef. C 49.92 H 5.54

Durch Acetalisierung mit Paraformaldehyd (vgl. auch Synthese von **13** aus **15**, Kap. 4) erhält man aus dem von *Hartmann* beschriebenen *all-cis*-Tetrahydroxycyclobutan<sup>31)</sup> ebenfalls **9**.

**anti-1,2;3,4-Bis(methylenedioxy)cyclobutan (10):** Schmp. 75°C, Sdp. 90–100°C/10 Torr. – IR (KBr): 3035, 2994, 2875, 2755 (νCH); 1505, 1514 (δCH<sub>2</sub>); 1392, 1398 cm<sup>-1</sup> (δCH). – MS: kein M<sup>+</sup>, m/e = 143 (0.3%, M – 1<sup>+</sup>), 115 (0.1%, M – CHO<sup>+</sup>), 114 (0.8%, M – CH<sub>2</sub>O<sup>+</sup>), 85 (6.5%, M – CH<sub>2</sub>O – CHO<sup>+</sup>), 84 (2.3%, M – 2 CH<sub>2</sub>O<sup>+</sup>), 72 (100%, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>), 71 (23.2%, C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>), 55 (7.8%, 85 – CHO<sup>+</sup>), 39 (1.2%, C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>), 31 (5.8%, CH<sub>3</sub>O<sup>+</sup>), 30 (2.2%, CH<sub>2</sub>O<sup>+</sup>), 29 (12.9%, CHO<sup>+</sup>).

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> (144.1) Ber. C 50.00 H 5.60 Gef. C 49.90 H 5.55

Durch Acetalisierung mit Paraformaldehyd erhält man aus dem *cis,trans,cis*-Tetrahydroxycyclobutan<sup>31)</sup> ebenfalls **10**.

**anti-1,2;3,4-Bis(isopropylidendioxy)cyclobutan (11):** Ausb. 8.2 g (82%), Schmp. 134–135°C. – IR (KBr): 3000, 2985, 2975, 2940, 2875 (νCH); 1455, 1467 (δCH); 1372, 1387 cm<sup>-1</sup> (δCH<sub>3</sub>). – MS: kein M<sup>+</sup>, m/e = 185 (5.7%, M – CH<sub>3</sub><sup>+</sup>), 141 (1.4%, M – 1 – Aceton<sup>+</sup>), 113 (24.6%, 141 – CO<sup>+</sup>), 101 (6.8%, C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> + 1<sup>+</sup>), 100 (48.3%, C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>), 85 (52.4%, 100 – CH<sub>3</sub><sup>+</sup>), 84 (11.6%, M – 2 Aceton<sup>+</sup>), 59 (40.5%, Aceton + 1<sup>+</sup>), 58 (11.9%, Aceton<sup>+</sup>), 43 (100%, CH<sub>3</sub>CO<sup>+</sup>).

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (200.2) Ber. C 59.98 H 8.06 Gef. C 59.91 H 8.00

**cis,trans,cis-1,2,3,4-Cyclobutanetetraol:** Durch Hydrolyse von **11** in verd. Methanol mit Salzsäure; Ausb. nahezu quantitativ, identisch mit dem von *Hartmann*<sup>31)</sup> beschriebenen Tetraol. Schmp. 172°C (aus Acetonitril) (Lit.<sup>31)</sup> 173–175°C, aus Pyridin). – IR (KBr): 3290, 3400 cm<sup>-1</sup> (OH). – <sup>1</sup>H-NMR (DMSO): δ = 3.73 (CH); 4.56 (OH).

**anti-1,2;3,4-Bis(carbonyldioxy)cyclobutan:** Hergestellt aus dem vorstehenden Cyclobutanetetraol nach der Vorschrift von *Hartmann*<sup>31)</sup>. Schmp. 350°C im zugeschmolzenen Röhrchen (Lit.<sup>31)</sup>)

320 °C). – IR (KBr): 3030 (CH); 1760, 1815  $\text{cm}^{-1}$  (O – CO – O). –  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO):  $\delta = 5.17$  (CH).

#### 8. Photolyse und Pyrolyse der Benzol-Dioxol-Addukte 3–8:

a) *Photolyse*: Die Photolyse wurde jeweils mit 500 mg der Addukte 3–8 in 10 ml Dioxan in einer „Merry-Go-Round“-Apparatur durchgeführt. Als Filter wurde entweder Pyrex- oder Quarzglas benutzt. Bei der direkten Bestrahlung mit 254 nm diente eine Quecksilber-Niederdrucklampe TNN 15 W (Hanau), bei der mit Acetophenon sensibilisierten Photolyse eine Quecksilber-Hochdrucklampe HPK 125 W (Philips) als Strahlungsquelle. Es wurde bis zu 30 h belichtet, die Reaktionsgemische wurden gaschromatographisch in regelmäßigen Zeitabständen auf Apiezon L und NPGS mit Biphenyl als internem Standard analysiert. Dabei dienten jeweils die isomeren Addukte und die Ausgangsprodukte (Benzol und 1a bzw. b) als Vergleichssubstanzen.

b) *Pyrolyse*: Die Pyrolyse wurde in einem Quarzrohr, das mit Quarzglasscherben gefüllt war und sich in einem elektrisch beheizten Ofen befand, durchgeführt. Bei Normaldruck wurde die Substanz durch einen Dosiertrichter unter Stickstoffatmosphäre in das obere Ende des Quarzrohres getropft. Die Strömungsgeschwindigkeit des Schutzgases wurde mittels eines geeichten Rotameters eingestellt. Bei 0.1 Torr wurde die Substanz unter Erwärmen in das Pyrolyserohr destilliert. Die Produkte wurden in zwei Fallen, die mit Eis bzw. flüssigem Stickstoff gekühlt wurden, aufgefangen. Die Analysen wurden wie unter a) beschrieben zunächst gaschromatographisch durchgeführt und in den Fällen, in denen die Pyrolyse nahezu vollständig abgelaufen war, durch  $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen bestätigt.

9. *Analyse des Adduktgemisches aus Benzol und 2-Methyl-1,3-dioxol (1c)*: Das durch Bestrahlung im Umlauf-Photoreaktor erhaltene Adduktgemisch aus Benzol und 1c (s. Kap. 1) wird aufgrund des unterschiedlichen Verhaltens in Diels-Alder-Reaktionen zunächst teilweise getrennt und dann analysiert.

*Isolierung und Identifizierung der 1,2-Addukte*: Das Produktgemisch wird wie in Kap. 4 beschrieben mit Tetracyanethylen (TCNE) behandelt. Die Tabelle zeigt die Zusammensetzung des Adduktgemisches vor und nach Abtrennung der TCNE-Addukte (gaschromatographisch analysiert auf 3 m 5% Apiezon L bei 130 °C/1.3 at Stickstoffdruck).

Nr.	Retentionszeit min	Zusammensetzung (%) <sup>47)</sup>	
		vorher (I)	danach (II)
1	12.4	17	25
2	13.5	13	—
3	14.3	39	57
4	15.8	19	—
5	17.5	12	17

Bei den Verbindungen 2 und 4 handelt es sich demnach um 1,2-Addukte aus Benzol und 1c. Das beweist auch die Analyse des Gemisches der zwei TCNE-Addukte: Schmp. 268 °C (Zers.). – IR (KBr): 3085 (= C – H); 2245 (C  $\equiv$  N); 1622  $\text{cm}^{-1}$  (C = C).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$  (302.3) Ber. C 63.57 H 4.00 N 18.54 Gef. C 63.71 H 4.17 N 19.76

Durch Acetalisierung von 15 mit Paraldehyd erhält man dasselbe Adduktgemisch wie oben beschrieben. Damit haben die 1,2-Addukte aus Benzol und 1c ebenfalls *exo*-Konfiguration, lediglich die Konfiguration der Methylgruppe ist noch ungeklärt. Bei den TCNE-Addukten handelt es sich demnach um die *anti*-3,4-Ethylidendioxy-*exo*-tricyclo[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]dec-9-en-7,7,8,8-tetra-carbonitrile.

### Identifizierung der 1,3-Addukte und des 1,4-Addukts

a) Das nach Abtrennung der 1,2-Addukte resultierende Gemisch II wird destillativ gereinigt: Sdp. 45–50°C/0.15 Torr. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 5.51 (m,  $\text{H}^4$ ); 5.30 (m,  $\text{H}^3$ ); 4.80 (q,  $J$  = 4.8 Hz,  $\text{H}^9$ ); 4.43 ( $\text{H}^7$ ) und 4.40 ( $\text{H}^6$ ) mit  $J_{\text{AB}}$  = 4.2 Hz; 3.23 (m,  $\text{H}^5$ ); 2.50 (m;  $\text{H}^1$ ); 1.86 (m,  $\text{H}^2$  und  $\text{H}^8$ ); 1.30 (d,  $J$  = 4.8 Hz,  $\text{CH}_3$ ) und 1.21 (d,  $J$  = 4.8 Hz,  $\text{CH}_3$ ) (zur Numerierung der Protonen s. Tab. 3). Der Vergleich dieser NMR-Daten mit denen der *endo*-1,3-Addukte 5 und 7 (insbesondere die Cyclopropan- und die olefinischen Protonen) zeigt, daß es sich hier wahrscheinlich um 1,3-Addukte mit *endo*-Konfiguration handelt.

b) Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Gemisches II zeigt die typischen Signale eines 1,4-Addukts ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 6.15 (m, 4H); ca. 4.97 (q, 1H); ca. 4.16 und 4.86 (m, 2H); ca. 2.33 (m, 2H); 1.03 (d, 3H).

Einen weiteren Beweis liefert der Vergleich mit 2,3-Ethylidendioxybicyclo[2.2.2]octan, das durch Hydrierung und anschließende Acetalisierung mit Paraldehyd aus 31 zugänglich ist. Diese Verbindung ist identisch mit einem Hydrierungsprodukt des Gemisches II.

10. *Identifizierung des 1,4-Addukts aus der Photoaddition von Benzol an 2,2-Dimethyl-1,3-dioxol (1b)*: Das 1,4-Addukt aus der Photoreaktion von Benzol mit 1b konnte wegen der geringen Menge nicht isoliert werden. Der Nachweis gelang jedoch indirekt:

2,3-Isopropylidendioxybicyclo[2.2.2]octan, das durch Hydrierung und anschließende Acetalisierung mit Aceton aus 31 zugänglich ist, ist identisch mit dem Hydrierungsprodukt des 1,4-Addukts aus der Benzol-1b-Reaktion: Beweis durch GC-Analyse auf Apiezon L und NPGS mit Biphenyl als internem Standard.

11. *UV-Messungen*: Die Spektren wurden in Dioxan und Acetonitril gemessen<sup>3d</sup>). Die Ergebnisse in Acetonitril sind in Tab. 8 dargestellt.

Tab. 8. UV-Daten von 1a–c in Acetonitril

	Molmasse	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{max}}$ ( $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
1a	72.065	219	4040
1b	86.092	216	4480
1c	100.119	218	4200

## Literatur

- <sup>1)</sup> H.-D. Scharf und J. Mattay, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 401.
- <sup>2)</sup> J. Mattay, H. Leismann und H.-D. Scharf, Vortrag am 17. 11. 1977 in Konstanz auf der Vortragstagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Fachgruppe Photochemie.
- <sup>3)</sup> Part 2, Mechanistic Results, *Mol. Photochem.* im Druck.
- <sup>4)</sup> J. H. F. Angus und D. Bryce-Smith, <sup>4a)</sup> *Proc. Chem. Soc., London* **1959**, 326. – <sup>4b)</sup> *J. Chem. Soc.* **1960**, 4791.
- <sup>5)</sup> G. O. Schenck und R. Steinmetz, *Tetrahedron Lett.* **1960**, 1.
- <sup>6)</sup> K. E. Wilzbach und L. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2066 (1966).
- <sup>7)</sup> D. Bryce-Smith, <sup>7a)</sup> *Pure Appl. Chem.* **16**, 47 (1968). – <sup>7b)</sup> ebenda **34**, 193 (1974).
- <sup>8)</sup> R. Srinivasan, *Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem. Prep.* **18**, 286 (1973).
- <sup>9)</sup> D. Bryce-Smith und A. Gilbert, <sup>9a)</sup> *Tetrahedron* **32**, 1309 (1976). – <sup>9b)</sup> ebenda **33**, 2459 (1977).
- <sup>10)</sup> D. Bryce-Smith, A. Gilbert, B. Orger und H. Tyrell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 334.
- <sup>11)</sup> Die Ionisationspotentiale wurden aus den Photoelektronenspektren (vertikaler Übergang), für deren Aufnahmen wir Prof. R. Gleiter (Darmstadt) und Prof. H. Bock (Frankfurt) danken, bestimmt.

- 12) Y. Shyo und E. Hazum, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 336.
- 13) R. Aumann, J. Am. Chem. Soc. **96**, 2631 (1974); J. Organomet. Chem. **47**, C29 (1973).
- 14) R. Aumann, Angew. Chem. **84**, 583 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 522 (1972).
- 15) R. M. Moriarty, C. L. Yeh, K. N. Chen und R. Srinivasan, Tetrahedron Lett. **1972**, 5325 (vgl. dort Literaturzitate).
- 16) S. Sarel, R. Ben-Shoshan und B. Kirson, Isr. J. Chem. **10**, 787 (1972).
- 17) R. Aumann, Angew. Chem. **83**, 175, 176, 177 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 188, 189, 190 (1971).
- 18) R. M. Moriarty, C. L. Yeh und K. C. Ramey, J. Am. Chem. Soc. **93**, 6709 (1971).
- 19) W. Hartmann, H.-G. Heine, H.-M. Fischler und D. Wendisch, Tetrahedron **29**, 2333 (1973).
- 20) H.-G. Heine und W. Hartmann, Angew. Chem. **87**, 708 (1975).
- 21) Die *endo*- bzw. *exo*-Konfiguration des Triazolindion-Ringes ist nicht geklärt.
- 22) Alkenylidencyclopropane beispielsweise reagieren mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion unter Ringöffnung zu entsprechenden Addukten: D. J. Pasto, A. F. T. Chen und G. Binsch, J. Am. Chem. Soc. **95**, 1553 (1973).
- 23) R. Grewe und E. Nolte, Liebigs Ann. Chem. **575**, 11 (1952).
- 24) H.-G. Heine und W. Hartmann, Vortrag am 17. 11. 1977 in Konstanz auf der Vortragsstagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Fachgruppe Photochemie, und Lit.<sup>20)</sup>.
- 25) H.-D. Scharf, H. Leismann, W. Erb, H.-W. Gaidetzka und J. Aretz, Pure Appl. Chem. **41**, 581 (1975).
- 26) H.-D. Scharf und J. Liedloff, Dissertation J. Liedloff, Techn. Hochschule Aachen 1978.
- 27) R. Srinivasan, <sup>27a)</sup> J. Am. Chem. Soc. **92**, 7542 (1970). – <sup>27b)</sup> J. Phys. Chem. **76**, 15 (1972). – <sup>27c)</sup> J. Am. Chem. Soc. **94**, 8117 (1972). – <sup>27d)</sup> Tetrahedron Lett. **1971**, 4551.
- 28) V. Y. Merritt, J. Cornelisse und R. Srinivasan, J. Am. Chem. Soc. **95**, 8250 (1973).
- 29) J. Cornelisse, V. Y. Merritt und R. Srinivasan, J. Am. Chem. Soc. **95**, 6197 (1973).
- 30) J. B. Lambert und A. G. Holcomb, J. Am. Chem. Soc. **93**, 3952 (1971).
- 31) W. Hartmann und R. Steinmetz, Chem. Ber. **100**, 217 (1967).
- 32) Die Trennung der Benzol-Dioxol- und der Benzol-Cyclopenten-Addukte wurde von Dr. W. Meltzow, Institut für Technische Chemie der Techn. Hochschule Aachen, durchgeführt, dem an dieser Stelle herzlich gedankt sei.
- 33) N. D. Field, J. Am. Chem. Soc. **83**, 3504 (1961).
- 34) 1,3-Dioxole werden von Luftsauerstoff unter Gelbfärbung oxidiert. Das gilt besonders für **1b** mit seinem niedrigen Ionisationspotential. Die 1,3-Dioxole müssen deshalb unter Schutzgas destilliert und aufbewahrt werden (um Polymerisation zu verhindern, wird 4-*tert*-Butylbrenzcatechin zugesetzt). Das gilt auch für die verwendeten absol. Lösungsmittel und Reaktionspartner.
- 35) R. K. Summerbell und R. R. Umhoefer, J. Am. Chem. Soc. **61**, 3016 (1939).
- 36) H. Wamhoff und K. Wald, Org. Prep. Proced. Int. **7**(5), 251 (1975).
- 37) H. A. Staab und K. Wendel, Chem. Ber. **93**, 2902 (1960).
- 38) R. A. Carboni und R. V. Lindsey jr., J. Am. Chem. Soc. **81**, 4342 (1959).
- 39) M. S. Newman und R. W. Addor, J. Am. Chem. Soc. **75**, 1263 (1953).
- 40) Nachweis durch GC-MS-Kopplung ( $M^+ m/e = 178$ ). Diels-Alder-Versuche mit verschiedenen Dienen und Dienophilen zeigen, daß es sich bei dem Nebenprodukt auf keinen Fall um das noch fehlende *endo*-1,2-Addukt handelt.
- 41) R. Srinivasan et al.<sup>28)</sup> erhielten **29** als Öl, offenbar verunreinigt.
- 42) H. D. Scharf, J. Fleischhauer und J. Aretz in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 1. Aufl., Bd. IV/5a, S. 83, Thieme, Stuttgart 1975.
- 43) Trimethylamin-N-oxid kann leicht durch Sublimation des Hydrats bei ca. 100°C/0.1 Torr hergestellt werden.
- 44) Die Hydrolyse der Tetracyanethylen-Addukte (TCNE-Addukte) hängt von dem Substitutionsgrad des Dioxolanringes ab: **13** hydrolysiert unter diesen Bedingungen im Gegensatz zu **14** nicht. Das TCNE-Produkt aus dem 1,2-Benzol-Methyldioxol-Addukt nimmt eine Mittelstellung in der Reaktivitätsskala ein.
- 45) H. A. Staab, Liebigs Ann. Chem. **609**, 75 (1957).
- 46) IR- und <sup>1</sup>H-NMR geben keinen Hinweis auf NH. Zur Struktur der Dihydropyridazine vgl. J. Sauer, A. Mielert, D. Lang und D. Peters, Chem. Ber. **98**, 1435 (1965).
- 47) Die Zusammensetzung des Adduktgemisches aus der Photoaddition von Benzol an **1c** ist bei der Bestrahlung im Umlauf-Photoreaktor auch abhängig von der Reaktionsdauer (die 1,2-Addukte sind thermisch labil, die Addukte können untereinander Diels-Alder-Reaktionen eingehen).