

Alkine und Cumulene, XVII<sup>1)</sup>

## Photoadditionen von Vinylacetylen an andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe

Herbert Siegel, Ludwig Eisenhuth und Henning Hopf \*<sup>2)</sup>Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 20. Januar 1984

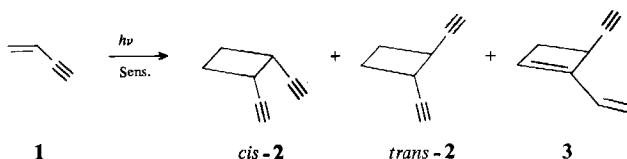
Vinylacetylen (**1**) lässt sich bei Bestrahlung in Gegenwart von Tripletsensibilisatoren mit seiner Doppelbindung an Olefine [1,1-Dichlorethen (**4**), (*E*)-1,2-Dichlorethen (**13**)], Diene [1,3-Butadien (**33a**), 2-Methyl-1,3-butadien (**33b**), 2-Chlor-1,3-butadien (**33c**)], Allene [Propadien (**40**), 1,2-Pentadien-4-in (**43**), 1,2,4,5-Hexatetraen (**48**)] und Diine [Butadiin (**51**)] addieren. Die resultierenden, mehrfach funktionalisierten Cyclobutan-Abkömmlinge werden durch spektroskopische und chemische Methoden charakterisiert. Da sich die Ethinylgruppe dieser Codimeren zur Acetylgruppe hydratisieren lässt, stellt **1** insgesamt ein photochemisches Äquivalent für Methylvinylketon dar, das entsprechende Photoadditionen nicht eingreift. Im Falle von Benzol (**56**) als Additionspartner isomerisiert das Primäraddukt der Codimerisierung, **54**, zu Vinylcyclooctatetraen (**55**).

Alkynes and Cumulenes, XVII<sup>1)</sup>

## Photoaddition of Vinylacetylene to other Unsaturated Hydrocarbons

On irradiation in the presence of triplet sensitizers, vinylacetylene (**1**) may be added with its double bond to olefins [1,1-dichloroethene (**4**), (*E*)-1,2-dichloroethene (**13**)], dienes [1,3-butadiene (**33a**), 2-methyl-1,3-butadiene (**33b**), 2-chloro-1,3-butadiene (**33c**)], allenes [propadiene (**40**), 1,2-pentadien-4-yne (**43**), 1,2,4,5-hexatetraene (**48**)], and diynes [butadiyne (**51**)]. The resulting multifunctionalized cyclobutane derivatives are characterized by spectroscopic and chemical methods. Since the ethinyl group of these codimers may be hydrated to the acetyl function, **1** represents a photochemical equivalent of methyl vinyl ketone which itself does not undergo the described photoadditions. When benzene (**56**) is employed as addition partner the primary product of the codimerization, **54**, isomerizes to vinylcyclooctatetraene (**55**).

Vinylacetylen (**1**, Butenin) dimerisiert bei Bestrahlung in Gegenwart von Tripletsensibilisatoren mit einer Triplettennergie > 250 kJ/mol zu *cis*- und *trans*-1,2-Diethinylcyclobutan (*cis*- und *trans*-**2**) sowie kleineren Mengen 4-Ethinyl-1-vinylcyclobuten (**3**)<sup>3,4)</sup>.



Während sich Allyl-, Vinyl- und Phenylsubstituenten in 4-Stellung von **1** auf die Photodimerisierung nicht auswirken, dimerisieren 2-substituierte Enine nur noch mit schlechten Ausbeuten zu den entsprechenden Cyclobutanen und an den 1-substituierten Derivaten wird lediglich *Z/E*-Photoisomerisierung beobachtet<sup>4)</sup>. Die erhaltenen 1,2-Diethinylcyclobutane **2** gehen interessante thermische Isomerisierungsreaktionen ein<sup>3)</sup> und bieten sich als Ausgangsmaterialien in der Cyclobutan-Chemie an<sup>5)</sup>.

Die Bedeutung von **1** als Additionspartner in Photoreaktionen ließe sich noch steigern, gelänge es, dieses einfachste Enin auch an andere ungesättigte Verbindungen zu addieren. Die vorliegende Arbeit beschreibt die Photocodimerisierung von **1** mit verschiedenen ungesättigten Kohlenwasserstoffen; seine Photoadditionen an Carbonylverbindungen werden das Thema einer weiteren Mitteilung sein<sup>6)</sup>. Die Auswahl der ungesättigten Additionspartner für **1** erfolgte unter repräsentativen Gesichtspunkten, d. h. es kam darauf an, ein möglichst breites Spektrum von Strukturtypen zu erfassen, ohne zunächst im Einzelfall auch optimale Ausbeuten zu erzielen.

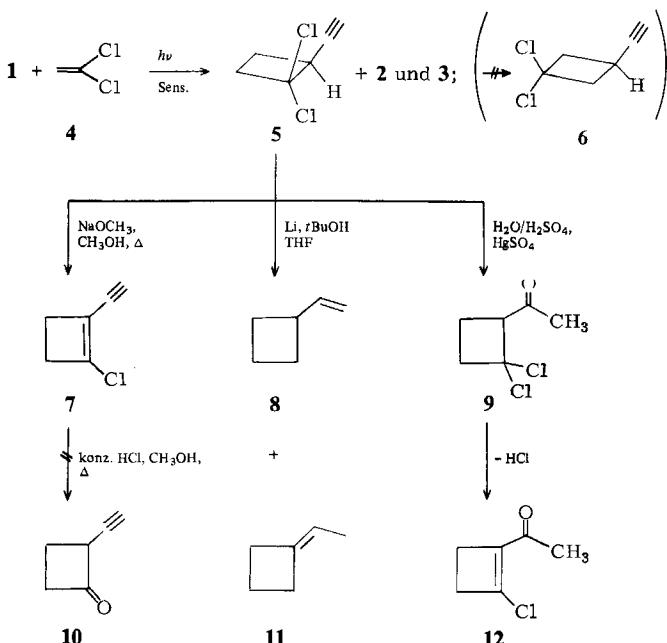
Anders als bei konjuguierten Dienen, die prinzipiell mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen immer unter 1,2- und 1,4-Addition reagieren können, ist die 1,4-Anlagerung für **1** unwahrscheinlich, da als Primäraddukt dieses Additionsmodus die energiereichen 1,2-Cyclohexadiene gebildet werden müßten (s. u.)<sup>7)</sup>. Andererseits sind für **1** immer zwei Typen von 1,2-Addukten denkbar, da Vinylacetylen entweder mit seiner Doppel- oder mit seiner Dreifachbindung reagieren kann.

### Photoadditionen von Vinylacetylen (**1**) an Monoolefine

Olefine sind gemeinhin weniger leicht anregbar als Diene. Da ihre Triplettenergien höher liegen, werden sie in der Regel nur von Sensibilisatoren wie Quecksilber ( $6^3P_1$ ) oder organischen Hochenergie-Sensibilisatoren wie Aceton oder Benzophenon aktiviert<sup>8)</sup>; außerdem reagieren sie deutlich langsamer als konjugierte Systeme<sup>9)</sup>. Diese Eigenschaften sind jedoch bei Codimerisierungen mit photochemisch leichter anregbaren und reaktionsfähigeren Substraten von Vorteil. In einer ersten Serie von Photoadditionen wurde deshalb versucht, **1** in Gegenwart verschiedener Sensibilisatoren (s. u.) an 1,1-Dichlorethen (**4**), (*E*)-1,2-Dichlorethen (**13**), Isobuten (**26**), Vinylen-carbonat (**27**) und 1,1-Dethoxyethen (**28**) zu addieren. Die Chlorolefine wurden wegen ihrer geringen Neigung gewählt, bei Photoreaktionen selbst zu dimerisieren<sup>9)</sup>.

Bestrahlung einer verdünnten Lösung von **1** in **4** in einem Umlaufreaktor bei  $-10^{\circ}\text{C}$  in Gegenwart von Benzophenon lieferte mit 12% Ausbeute das Addukt **5** sowie 1 – 2% der Dimeren **2/3** (s. o.); letztere lassen sich durch fraktionierende Destillation leicht von **5** abtrennen.

Da im  $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektrum des Photoaddukts (Daten im exp. Teil) Vinylprotonen fehlen, hat sich **1** an der Reaktion ausschließlich mit seiner Doppelbindung beteiligt. Andererseits gestatten die spektroskopischen Daten allein noch keine eindeutige Entscheidung zwischen **5** und seinem Regioisomeren **6**, so daß ein chemischer Struktur-beweis geführt werden mußte. Dieser gelang durch Rückflußkochen des isolierten Dichlorids mit Natriummethanolat/Methanol: alleiniges Dehydrohalogenierungsprodukt ist laut Spektrenanalyse (exp. Teil) 1-Chlor-2-ethinylcyclobuten (**7**). Die Entfernung auch des zweiten Chlorsubstituenten durch längeres Kochen in methanolischer Salzsäure unter Bildung von 2-Ethinylcyclobutanon (**10**) gelang nicht; **7** ist unter diesen Bedingungen stabil. Bei dem Versuch, **5** durch Reduktion mit Lithium in Tetrahydro-



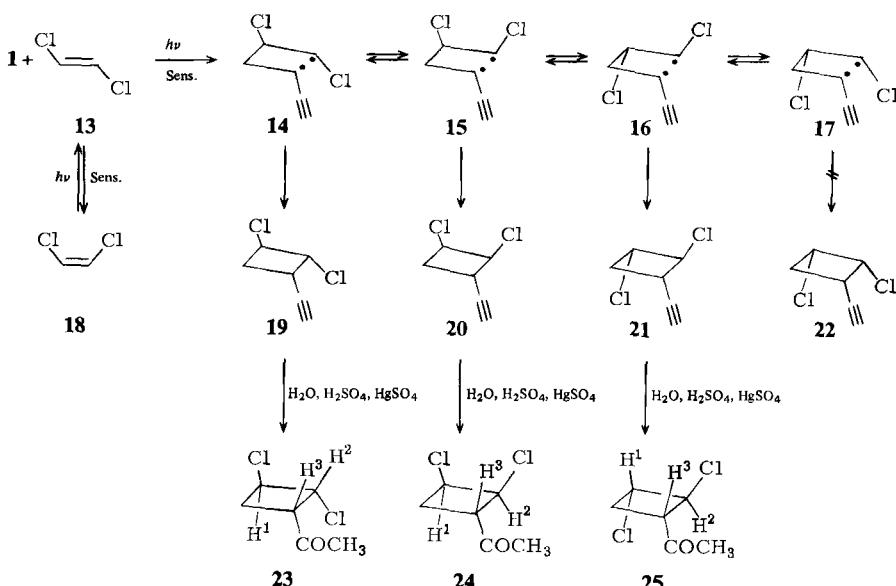
furan/*tert*-Butylalkohol in den Stammkohlenwasserstoff Ethinylcyclobutan zu überführen, wurde nach 6 h unter Rückfluß mit 70% Ausbeute ein Gemisch aus vier Kohlenwasserstoffen erhalten, dessen Hauptkomponenten (41 und 38% Produktanteil, GC-Analyse) als Vinylcyclobutan (**8**) und Ethyldencyclobutan (**11**) identifiziert wurden. Vermutlich bildet sich das erwähnte Alkin als Intermediat, wird jedoch von dem im Verlauf der Reaktion entstehenden Lithium-*tert*-butylat zu Allyldencyclobutan isomerisiert<sup>10)</sup>, das dann seinerseits zu **8** und **11** reduziert wird.

Auch nach Verringerung der Reaktionszeit auf 3 h gelang es nicht, eine der Olefinvorstufen zu fassen.

Auch die Quecksilber(II)-sulfat-katalysierte Hydratisierung von **5** bestätigt dessen Struktur: in quantitativer Ausbeute wird hierbei ein Gemisch der beiden Ketone **9** und **12** erhalten (Verhältnis 9:1), wobei das  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Keton vermutlich während der Aufarbeitung aus **9** entsteht.

Die Anlagerung des mit **4** isomeren (*E*)-1,2-Dichlorethens (**13**) an **1** verläuft in schlechteren Ausbeuten: unter sonst gleichen Bedingungen wird nach 7tägiger Bestrahlung mit 3% Gesamtausbeute ein Produktgemisch erhalten, das einerseits aus den Photodimeren von **1** besteht (Produktanteil ca. 50%), andererseits aus drei Dichloriden im Verhältnis 1:1:2.6 (50%, GC- und NMR-Analyse).

Für diese Photocodimeren, die sich gaschromatographisch in analysenreiner Form gewinnen lassen, werden auf Grund der folgenden Überlegungen die Strukturen **19** – **21** vorgeschlagen: Prinzipiell können aus **1** und **13** vier diastereomere Cyclobutane **19** – **22** gebildet werden. Als Vorstufen dieser Produkte sind die konformationsisomeren Diradikale **14** – **17** wahrscheinlich, da anzunehmen ist, daß die obige [2 + 2]-Addition wie die Photodimerisierung zahlreicher Monoolefine über 1,4-Diradikale verläuft<sup>9)</sup>. Wegen seiner *all-cis*-Anordnung von Substituenten ist Inter-



mediat 17 an dem Konformerengleichgewicht vermutlich nicht nennenswert beteiligt, so daß das *all-cis*-Addukt 22 im Reaktionsgemisch fehlt. Eine Unterscheidung der verbleibenden Dichloralkene 19 – 21 auf Grund ihrer sehr ähnlichen 60- und 90-MHz-Protonenresonanzspektren (exp. Teil) gelingt nicht. Da auch die Zugabe von Tris(1,1,2,2,3,3-heptafluor-7,7-dimethyl-4,6-octandionato)europium(III),  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ , diese Spektren nicht vereinfacht, wurden die Photoaddukte durch Wasseranlagerung in die Methylketone 23 – 25 übergeführt und die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dieser vermutlich „basischeren“ Derivate in Gegenwart steigender Mengen des Verschiebungsreagens vermessen. Wie die Verschiebungsgeraden für die Methylgruppe sowie die Protonen  $\text{H}^1$  bis  $\text{H}^3$

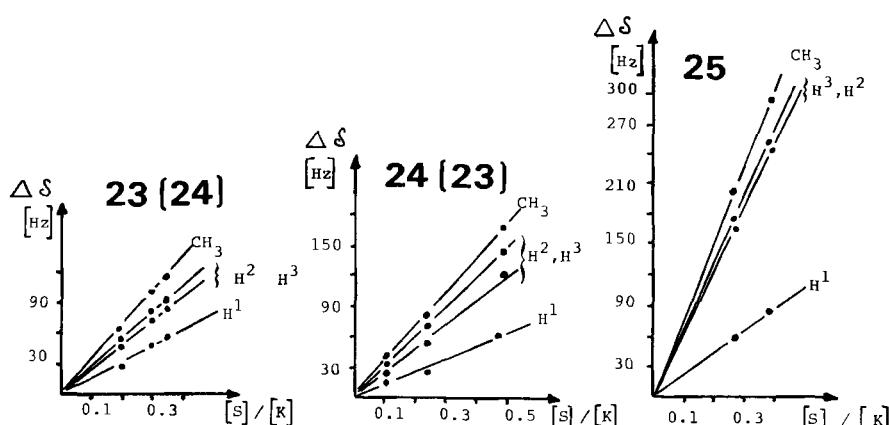


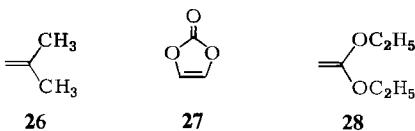
Abb. 1. Paramagnetische Verschiebung ausgewählter Protonen der Methylketone 23 – 25 in Gegenwart von  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  ( $\text{S}$  = Konzentration des Shiftreagens,  $\text{K}$  = Konzentration des Ketons)

zeigen (Abb. 1), wirkt sich die Zugabe von  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  auf zwei der Methylketone sehr ähnlich, auf das dritte aber deutlich anders aus, wobei auffällt, daß bei diesem Isomeren die Verschiebung insgesamt stärker ausgeprägt ist und ein Wasserstoffsubstituent gegenüber den beiden anderen „zurückbleibt“. Die Struktur der komplexierten Methylketone ist nicht bekannt, jedoch kann angenommen werden, daß sich das Verschiebungsreagens in allen Fällen in der Nähe der Carbonylgruppe befindet und sich deshalb auf die Methylgruppe und  $\text{H}^3$  am stärksten auswirkt; die Beeinflussung von  $\text{H}^2$  wird schwächer, die von  $\text{H}^1$  noch weniger ausgeprägt sein. In **23** und **24** ist  $\text{H}^1$  *cis*-, in **25** *trans*-ständig zur Acetylgruppe angeordnet und damit am weitesten von der vermeuteten Koordinierungsstelle des Verschiebungsreagens entfernt. Den beiden vergleichbar auf  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ -Zugabe ansprechenden Methylketonen werden deshalb die Strukturen **23** und **24** zugeordnet; eine Differenzierung zwischen diesen beiden Möglichkeiten ist auf Grund der Ähnlichkeit der Effekte nicht möglich. Das dritte Isomere besitzt dann Struktur **25**. Entsprechend hat das in größeren Mengen gebildete Dichlorethen-Addukt Struktur **21**, die beiden in gleichen Mengen anfallenden Dichloride die Strukturen **19** und **20** oder umgekehrt.

Ob **20** mit seinen *cis*-ständigen Chlorsubstituenten auch durch Anlagerung von während der Bestrahlung aus **13** gebildetem (*Z*)-1,2-Dichlorethen (**18**) an **1** gebildet worden sein kann, wurde durch ein Kontrollexperiment überprüft: Unter den Bedingungen der Photoaddition wurde **13** nur zu 6,5% zu **18** isomerisiert. Ein kleiner Teil von **20** kann also durchaus aus **1** und **18** entstanden sein.

Die photochemische Anlagerung von Methylvinylketon an (*E*)-1,2-Dichlorethen (13) gelingt im übrigen nicht: sensibilisierte Bestrahlung entsprechender Substratmischungen führt zu einem komplizierten Produktgemisch, in dem sich gaschromatographisch die Ketone 23 – 25 nicht nachweisen lassen. Durch die Sequenz Photoaddition-Hydratisierung wird *Vinylacetylen* (1) demnach zu einem *photochemischen Äquivalent für Methylvinylketon*.

Als weitere Monoolefine wurden **1** in Gegenwart unterschiedlicher Triplettsensiblizatoren (Benzophenon, Aceton, Carbazol, Triphenylamin u. a.) Isobuten (**26**), Vinylen-carbonat (**27**) und 1,1-Diethoxyethen (**28**) angeboten.

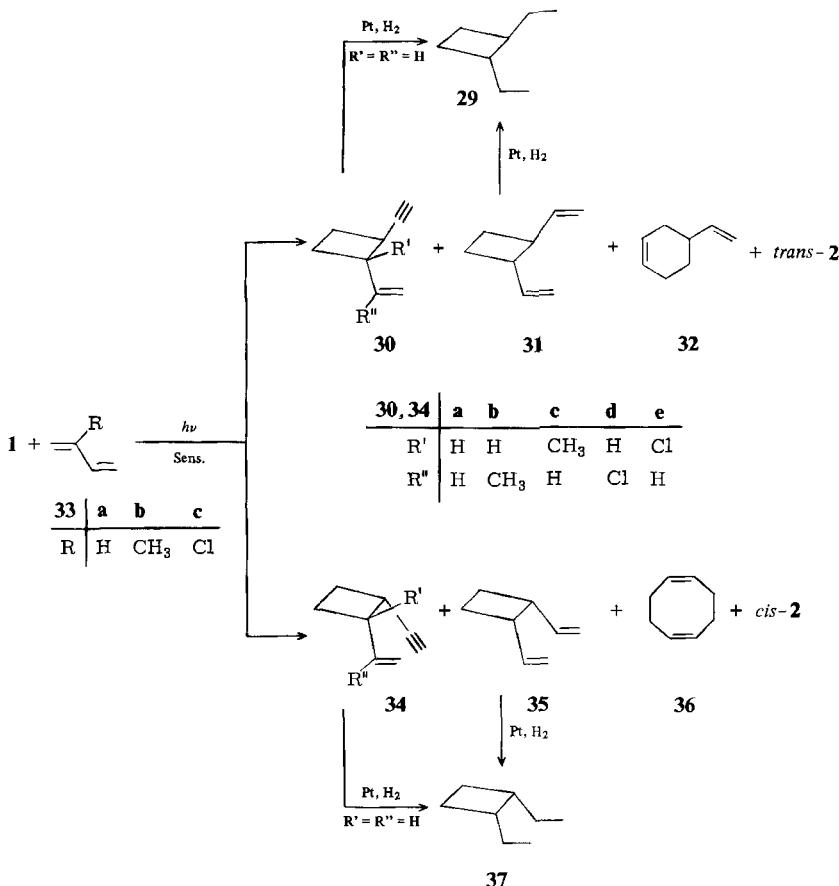


Außer den Photodimeren 2 und 3 konnten in keinem Falle Cyclobutan-Abkömmlinge im Photolysat nachgewiesen werden. Damit ist jedoch nicht gesagt, daß 26–28 nicht mit angeregtem 1 reagieren: möglicherweise zerfallen die jeweiligen Diradikal-Zwischenstufen leichter wieder in die Substratmoleküle als zu cyclisieren.

## Photoadditionen von Vinylacetylen (1) an konjugierte Diene

Aus der Gruppe der konjugierten Diene wurden für 1,1,3-Butadien (33a), 2-Methyl-1,3-butadien (33b, Isopren) und 2-Chlor-1,3-butadien (33c, Chloropren) als Additionspartner ausgewählt. Wie zu erwarten, liefert die Photocodimerisierung mit 33a, das strukturell und elektronisch dem Vinylacetylen am ähnlichsten ist, das komplizierteste Produktgemisch: Nach zweitägiger sensibilisierter Bestrahlung (Michlers Keton) einer 2:1-Mischung von 33a und 1 war das Enin verschwunden, und es hatten sich insgesamt acht C<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoffe gebildet, die jedoch mittels einer Carbowax 20 M-Säule

vollständig getrennt werden konnten. Bei diesen Photoaddukten handelt es sich laut spektroskopischer Analyse (Daten im exp. Teil) um die gewünschten Codimeren *trans*- (30a, 35%, GC-Analyse) und *cis*-1-Ethynyl-2-vinylcyclobutan (34a, 3%) sowie um *trans*- (31, 33%) und *cis*-1,2-Divinylcyclobutan (35, 9%), *trans*- und *cis*-2 (16 bzw. 2%), 4-Vinylcyclohexen (32, 1%) und 1,5-Cyclooctadien (36, 2%); von den beiden letzteren Dienen ist seit langem bekannt, daß sie als Nebenprodukte bei der sensibilisierten Photodimerisierung von 1,3-Butadien (33a) anfallen<sup>11</sup>). Um die Strukturzuordnung von 30a und 34a auch chemisch abzusichern, wurden die beiden Kohlenwasserstoffe über Platin zu den gesättigten Diastereomeren 29 und 37 hydriert und diese mittels GC/MS-Analyse mit den durch Totalhydrierung aus authentischem 31 bzw. 35<sup>12</sup>) erhaltenen Kohlenwasserstoffen verglichen: Zwar sind die Massenspektren der beiden 1,2-Diethylcyclobutane praktisch deckungsgleich, jedoch weist 29 im Gaschromatogramm eine deutlich kürzere Retentionszeit auf.

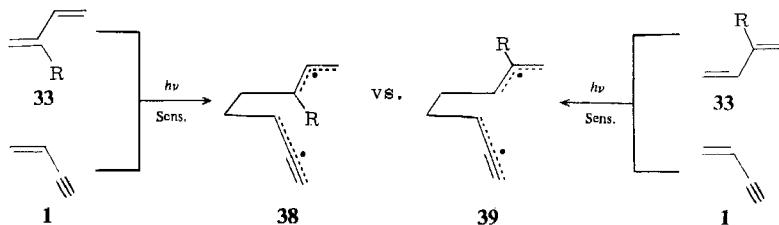


Die Reaktion zwischen **1** und Isopren (33b, sechsfach Überschuß, Benzophenon) führt gleichfalls zu einem aus zahlreichen Verbindungen bestehenden Produktgemisch. Nachdem sich dieses durch präparative Gaschromatographie nur unvollständig trennen

ließ, wurden durch Zugabe überschüssigen Ethylmagnesiumbromids sämtliche acetylenischen Produkte in ihre Grignardverbindungen übergeführt und die nicht salzbildenden Isoprendimeren und deren Folgeprodukte im Hochvakuum abgezogen. Durch Hydrolyse der zurückbleibenden Magnesiumacetylde erhielt man schließlich mit 60% Gesamtausbeute (bezogen auf 1) ein Gemisch aus *trans*-2 (3%) und drei aus 1 und 33b gebildeten Cyclobutanen.

Für diese  $C_9H_{12}$ -Kohlenwasserstoffe werden die Strukturen 30b (28%, GC-Analyse), 30c (64%) und 34b (6%) vorgeschlagen. Das ebenfalls denkbare Regioisomere 34c, das ursprünglich Zielmolekül dieses Experiments war, weil es sich als Ausgangsmaterial für eine Synthese von Grandisol, einer Lockstoffkomponente des männlichen Baumwollkapselkäfers anbietet<sup>13</sup>, fehlt im Photodimerengemisch oder lagert sich bei der Aufarbeitung um. Während die Unterscheidung zwischen Cyclobutanderivaten mit Isopropenyl- (30b, 34b) und Vinylsubstituenten mit Hilfe der  $^1H$ -Kernresonanzspektren leicht gelingt, beruht die Zuordnung der im Schema angezeigten Stereochemie auf indirekten Hinweisen: für die *trans*-Anordnung der ungesättigten Substituenten in 30b und c spricht zum einen die thermische Stabilität dieser Photocodimeren, zum anderen der analoge Verlauf der sensibilisierten Addition von 33a an 33b (Verhältnis der 30c und b entsprechenden Divinylcyclobutane = 36:17)<sup>14</sup>. Das dritte Photoaddukt 34b erweist sich bei der gaschromatographischen Trennung als instabil und ist deshalb vermutlich *cis*-konfiguriert: Sowohl *cis*-2 als auch die Stammsubstanz von 34b, *cis*-1-Ethynyl-2-vinylcyclobutan, isomerisieren bereits bei geringer thermischer Belastung<sup>15</sup>, ein Verhalten, das auch für die *cis*-Verbindung 35 wohlbekannt ist<sup>16</sup>.

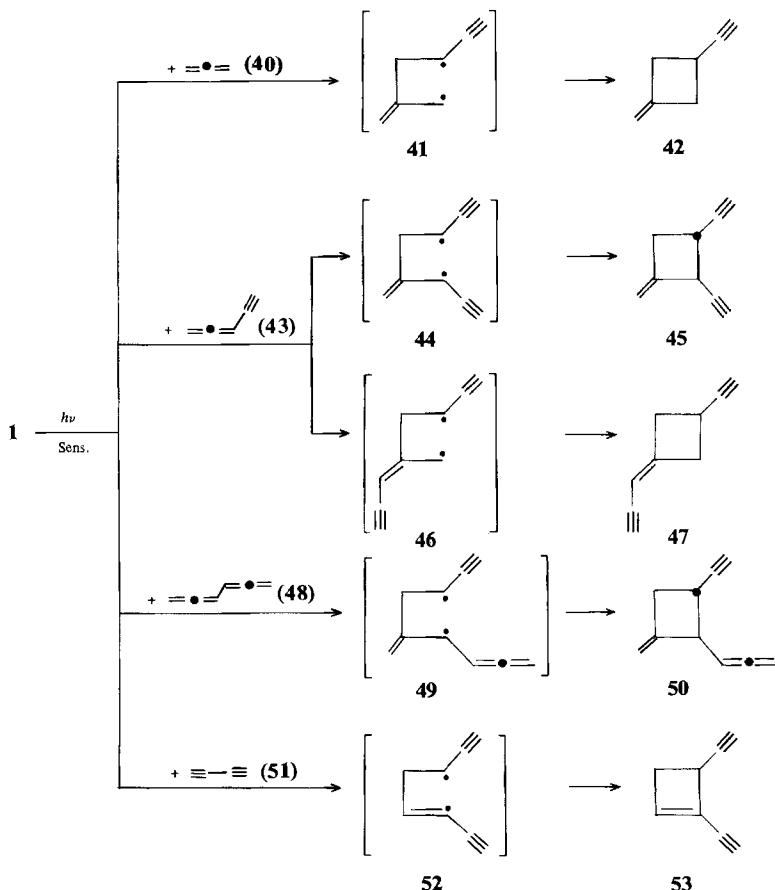
Zur Addition von Chloropren (33c) an Vinylacetylen (1) wurde die Beobachtung ausgenutzt, daß 3,4-Dichlor-1-buten beim Erhitzen mit Kaliumhydroxid in Glycol bei 170 °C ein Gemisch aus ca. 70% 1 und 30% 33c liefert. Seine Bestrahlung in Gegenwart von Benzophenon lieferte mit 58% Ausbeute ein Dimerengemisch, das 21% 30d, 46% 30e sowie 33% der Dimeren von 2 enthält (GC-Analyse). Die Unterscheidung der beiden Codimeren 30 gelang wiederum mit Hilfe der  $^1H$ -Kernresonanzspektren (exp. Teil), die sich im übrigen von denjenigen der Methylderivate 30b und c im Habitus kaum unterscheiden. Die bevorzugte Bildung der höher substituierten Cyclobutane 30c und e bestätigt die Beobachtung, daß bei konjugierten, unsymmetrisch substituierten Dienen die Reaktion zwischen einer Vinyl- und einer Vinylidendoppelbindung rascher verläuft als die Dimerisierung zweier Vinyldoppelbindungen<sup>11,17</sup>. Offensichtlich ist die Bildung eines Diradikals mit einer terminal substituierten Allyleinheit (38) energetisch günstiger als die des entsprechenden Intermediats mit zentral gebundenem Substituenten (39), wobei zunächst offenbleiben muß, ob dafür elektronische oder sterische Effekte verantwortlich sind.



## Photoaddition von Vinylacetylen (1) an Allene und Alkine

Da aus anderen Untersuchungen Propadien (**40**, Allen), 1,2-Pentadien-4-in (**43**, Ethinylallen), 1,2,4,5-Hexatetraen (**48**, Biallen) und 1,3-Butadiin (**51**, Biacetylen) zur Verfügung standen, wurde versucht, auch an diese hochungesättigten Kohlenwasserstoffe Vinylacetylen (**1**) photochemisch zu addieren. Wie die schlechten Ausbeuten in nahezu allen Experimenten zeigen (s.u.), sind diese Reaktionen für die präparative Cyclobutan-Chemie vorerst ohne Bedeutung. Andererseits konnten durch diese Photoadditionen erstmals mehrere ungewöhnlich funktionalisierte Cyclobutane hergestellt und ihre spektroskopischen Eigenschaften bestimmt werden.

Im einzelnen lieferte die Addition von Allen (**40**) an **1** (Verhältnis 3:1, Benzophenon) mit 63% Gesamtausbeute ein Gemisch aus 1-Ethynyl-3-methylencyclobutan (**42**, 5%) und den Dimeren von **1** (*cis/trans*-**2**, **3**, zusammen 95%), die auch bei allen anderen Photoreaktionen dieser Kategorie in beträchtlichen Mengen anfallen (s.u.) und im Formelschema nicht weiter erwähnt werden.

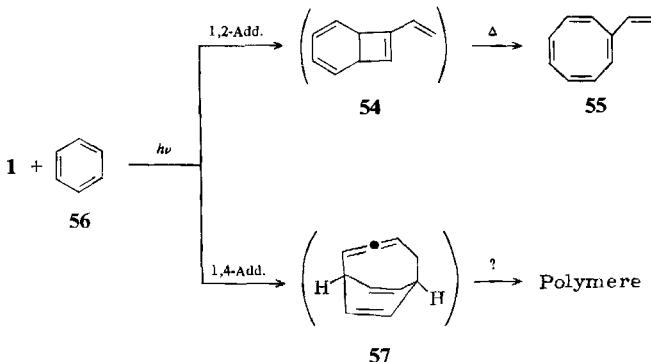


Durch Belichtung einer 2.5:1-Mischung von **1** und Ethynylallen (**43**) in Ether unter Verwendung von Benzophenon als Sensibilisator wurden die Codimeren **45** und **47** (20 bzw. 10%, GC-Analyse) erhalten, neben 70% *cis*- und *trans*-**2** und Spuren von **3**. Auch in diesem Experiment ist die Gesamtausbeute mit 15% nur mäßig, was unter anderem auf die Polymerisationsempfindlichkeit von **43** zurückzuführen sein dürfte. Das *cis*-Isomere von **45** konnte nicht isoliert werden<sup>18)</sup>. Auch die Reaktion zwischen **1** und Biallen (**48**, 3:1-Mischung, Ether, Benzophenon) führt ausschließlich zu einem *trans*-Codimeren (**50**, Produktanteil 60%, neben 40% *cis/trans*-**2** und **3**; Gesamtausbeute 50%). Die Reaktion zwischen **1** und Biacetylen (**51**, 1:1-Mischung, Ether, Xanthon) ist wieder von starker Polymerenbildung begleitet, die die Lichtaufnahme mit fortschreitendem Experiment uneffektiver werden lässt. Immerhin konnte das Codimere **53** erhalten und spektroskopisch charakterisiert werden (Gesamtausbeute 15%, Produktanteil 27%, Rest *cis/trans*-**2** und **3**).

Die Strukturzuordnungen von **42**, **45**, **47**, **50** und **53** resultieren aus den im exp. Teil angegebenen spektroskopischen Daten. Mechanistische Untersuchungen zur Bildungsweise dieser Photoaddukte wurden nicht durchgeführt. Für einen diradikalischen Verlauf der Addition<sup>9)</sup> spricht die Tatsache, daß in allen Fällen die Cyclobutanderivate isoliert werden, die aus dem Ringschluß des jeweils stabilsten aller denkbaren Diradikale resultieren (**41**, **44**, **46**, **49** und **52**), wobei für die Bildung von **45** (Haupt-) und **47** (Nebenprodukt) noch ein Konformerengleichgewicht zwischen den vorangehenden Zwischenstufen **44** und **46** zu postulieren wäre.

### Photoadditionen von Vinylacetylen (**1**) an Benzol (**56**)

Photochemisch ausgelöste Cycloadditionen von Olefinen, Dienen und Acetylenen an Benzol sind zwar heute in großer Zahl bekannt<sup>19)</sup>, jedoch sind u. W. Enine bislang noch nicht an aromatische Verbindungen photoaddiert worden.



Die Belichtung einer 4proz. Lösung von **1** in Benzol (**56**) in einer Quarzapparatur er gab in einer von starker Polymerenbildung begleiteten Reaktion als Hauptprodukt (86% der flüchtigen Photoprodukte) – allerdings nur mit einer isolierten Ausbeute von 2% – Vinylcyclooctatetraen (**55**), neben fünf weiteren Kohlenwasserstoffen (14%), die nicht identifiziert werden konnten. Polyen **55** wurde bereits von *Reppe* bei der katalytischen Oligomerisierung von Acetylen zu Cyclooctatetraen als Nebenprodukt erhalten<sup>20)</sup>, zählt jedoch offenbar zu den Cyclooctatetraen-Derivaten, denen bis-

lang kaum Interesse entgegengebracht worden ist<sup>21)</sup>, wie u. a. die unvollständigen spektroskopischen Angaben der Literatur zeigen. Die Bildung von **55** läßt sich zwanglos über das Bicyclo[4.2.0]octatrien **54** verstehen, das sich – wie bei der Addition anderer Alkine an Benzol<sup>22)</sup> – im Schlußschritt durch elektrocyclische Öffnung seines Cyclobutenrings stabilisiert. 1,4-Addukte, die für die Photoaddition konjugierter Diene an Benzol charakteristisch sind<sup>19,23)</sup>, konnten im Photolysat nicht nachgewiesen werden. Es ist zu erwarten, daß die Primärprodukte (**57**) dieses Additionsmodus sehr gespannt sind, und vielleicht läßt sich die auffällig starke Polymerenbildung gerade in diesem Experiment über derartige Zwischenverbindungen erklären.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Gewährung von Sach- und Personalmitteln, der *Studienstiftung des Deutschen Volkes* für ein Promotionsstipendium (L.E.) und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die stete Förderung unserer Arbeiten.

## Experimenteller Teil

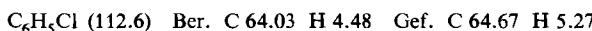
NMR-Spektren: Varian T 60, Bruker WH 90, TMS interner Standard, in  $\text{CDCl}_3$ , falls nicht anders vermerkt. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 221 und Beckman IR-8. – UV-Spektren: Cary 17. – Massenspektren: Varian MAT CH-5. – Schmp.: Kofler-Heizmikroskop, unkorrigiert. – Gaschromatographie: Varian 920 (präparativ), Perkin-Elmer F-11 (analytisch).

**1-Buten-3-in** (**1**, Vinylacetylen) wurde entweder durch Dehydrochlorierung von 1,4-Dichlor-2-but en mit Natriumamid/flüss. Ammoniak<sup>24)</sup> oder aus 1,3-Dichlor-2-but en mit Kaliumhydroxid in Ethylenglycol<sup>25)</sup> hergestellt. Sofern nicht anders vermerkt (s.u.), sind alle Additionspartner von **1** im Handel erhältlich.

**Photoaddition von 1 an 1,1-Dichlorethen (4):** In einem Umlaufreaktor (Fa. Normag) wurde eine Lösung von 12.5 g (0.24 mol) **1** und 3.5 g Benzophenon in 540 ml **4** bei  $-10^\circ\text{C}$  (Außenkühlung: Methanol; Lampentauchschatz: Wasser) unter  $\text{N}_2$  (Ballon) 5 d belichtet (Hanovia-450-Watt-Quecksilber-Mitteldruckbrenner). Anschließend wurde überschüssiges **4** über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert und der braune Destillationsrückstand im Wasserstrahlvak. fraktioniert: 0.20 g Vorlauf von *cis*- und *trans*-1,2-Diethinylcyclobutan (*cis*- und *trans*-**2**), 3.3 g Hauptfraktion (Sdp.  $51^\circ\text{C}/15$  Torr), die zu mehr als 95% das Codimere **5** enthielt (GC-Analyse). Aus dem zähen Rückstand ließen sich nach Verdünnen mit 10 ml Ether bei  $10^{-2}$  Torr weitere 1.1 g reines **5** herausdestillieren (Badtemp. bis  $150^\circ\text{C}$ ): Gesamtausb. an *1,1-Dichlor-2-ethinylcyclobutan* (**5**): 4.4 g (12%), farbloses Öl, das sich an der Luft rasch verfärbt. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 3.80$  (dt,  $J_1 = 9.0$ ,  $J_2 = 2.5$  Hz, 1H, CH), 3.10–2.70 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.70–2.00 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.55 (d,  $J = 2.5$  Hz, C≡CH). – IR ( $\text{CDCl}_3$ ): 3300 (s),  $2125\text{ cm}^{-1}$  (w). – UV (Ethanol): Endabsorption. – MS:  $m/e = 151, 149, 147$  ( $\text{M}^+$ , Verhältnis 3:22:30%, 2 Cl-Substituenten), 122 (93), 115, 113 (9, 27), 98, 96 (9, 14), 77 (65), 52 (100) und 51 (27).



Zur *Dehydrochlorierung* von **5** wurde die Lösung von 0.39 g (2.65 mmol) des Dichlorids in 20 ml 0.5 M methanolischer Natriummethanolatlösung 1 h unter Rückfluß gekocht. Die abgekühlte Lösung wurde mit 5proz. Schwefelsäure neutralisiert und mehrfach mit Ether extrahiert. Präparative Gaschromatographie (3 m DEGS-Säule,  $65^\circ\text{C}$ ) lieferte ausschließlich *1-Chlor-2-ethinylcyclobuten* (**7**), farbloses Öl. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 3.07$  (s, 1H, C≡CH), 2.80–2.40 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ). – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3300 (s), 3000–2850 (m), 2100 (w),  $1610\text{ cm}^{-1}$  (s). – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}} = 232\text{ nm}$  ( $\epsilon = 11800$ ). – MS:  $m/e = 114, 112$  ( $\text{M}^+$ , 34, 100% 1 Cl-Substituent), 88, 86 (7, 22), 77 (44), 51 (10).



Rückflußkochen (5 h) in einer 1:1-Mischung aus Methanol und konz. Salzsäure übersteht 7 unverändert.

Zur *Enthalogenierung von 5* wurden in einem 50-ml-Zweihalskolben mit Intensivkühler und Magnetrührer unter  $N_2$  zu 27 ml absol. THF 2.4 g (32.5 mmol) *tert*-Butylalkohol und 0.45 g (64.0 mmol) in kleine Stücke geschnittenes Lithium gegeben, das mit 0.05 g Natrium aktiviert worden war, und zu dieser Lösung 0.52 g (3.5 mmol) 5 in 2 ml THF getropft. Während 6 h Rückflußkochen verfärbte sich die Lösung unter Salzabscheidung blauviolett. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde nach Entfernen von unumgesetztem Lithium in 150 ml Eiswasser gegossen, mehrfach mit Pentan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Laut analytischem Gaschromatogramm (2 m 4% DEGS, 75 °C) war 5 verschwunden, und es hatten sich vier neue Produkte gebildet, die auf einer 6-m-20% OPN-Säule (Raumtemp.) präparativ abgetrennt wurden. Fraktion 1: relat. Retentionszeit 1.0, 16.5%: unbekannt, jedoch laut IR kein Alkin. – Fraktion 2: 1.1, 41%: *Vinylcyclobutan* (8), das durch Spektrenvergleich identifiziert wurde<sup>26</sup>. – Fraktion 3: 1.23, 4.1%: unbekannt. – Fraktion 4: 1.5, 38%: *Ethyliden-cyclobutan* (11), das durch Vergleich mit der nach Lit.<sup>27</sup> hergestellten authentischen Verbindung identifiziert wurde. –  $^1H$ -NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  = 5.40–4.80 (m, 1H), 2.90–2.40 (m, 4H), 2.35–1.70 (m, 2H), 1.70–1.30 (m, 3H). – IR (CCl<sub>4</sub>): 3020 (m), 3000–2800 (s), 1690 (m), 1650 cm<sup>-1</sup> (w). – Gesamtausbeute an Reduktionsprodukten 0.20 g (70%).

*Hydratisierung von 5:* Zur Lösung von 1.47 g (10 mmol) des Dichlorids in 20 ml absol. Methanol wurden 180 mg (10 mmol) dest. Wasser gegeben, mit 5 Tropfen konz. Schwefelsäure angesäuert und unter heftigem Rühren 2 Spatelspitzen Quecksilber(II)-sulfat (ca. 70 mg) zugegeben. Der Katalysator löst sich nicht vollständig, die einsetzende Reaktion erkennt man an einer gelbgrünen Verfärbung der Lösung. Nach 14 h bei Raumtemp. wurde die Reaktion durch Zugabe von 30 ml Wasser beendet, das ausgefallene Quecksilbersalz filtriert und mehrfach mit Ether extrahiert. Präparative Gaschromatographie (3 m 25% SE-30, 110 °C) liefert zwei Fraktionen im Verhältnis 1:9. Fraktion 1, relative Retentionszeit 1.0: *1-Acetyl-2-chlorcyclobuten* (12), farbloses, süßlich riechendes Öl. –  $^1H$ -NMR:  $\delta$  = 2.80–2.45 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.33 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). – IR (CDCl<sub>3</sub>): 3000–2900 (w), 1660 (s, C=O), 1600 cm<sup>-1</sup> (s, C=C-konj.). – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  = 241 nm ( $\epsilon$  = 11000). – MS:  $m/e$  = 132, 130 (M<sup>+</sup>, Verhältnis 14:41%), 117 (20), 115 (73), 95 (24), 89 (30), 87 (100), 51 (51). – Fraktion 2, relative Retentionszeit 1.7: *2-Acetyl-1,1-dichlorcyclobutan* (9), farbloses, süßlich riechendes Öl. –  $^1H$ -NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  = 3.90 (t, 1H,  $J$  = 9.0 Hz, CH), 3.10–1.70 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.33 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). – IR (CCl<sub>4</sub>): 3000–2900 (m), 1720 cm<sup>-1</sup> (s). – MS:  $m/e$  = 168, 166 (M<sup>+</sup>, Verhältnis 2:3%), 132, 130 (7, 21), 117, 115 (10, 30), 89, 87 (16, 51), 51 (38), 43 (100).

*Photoaddition von 1 an (E)-1,2-Dichlorethen (13):* In einer Umlaufapparatur (s. o.) wurden 11.4 g (0.22 mmol) 1 in 540 ml 13.7 d bei –10 °C belichtet. Eine nach 72 h entnommene Probe zeigte 6.5% Isomerisierung des Lösungsmittels (GC, OPN, 30 °C). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne wurde der braune Rückstand durch Hochvakuumdestillation fraktioniert: Fraktion 1 (0.01 Torr, Badtemp. bis 50 °C): 0.40 g (Dimere von 1), Fraktion 2 (0.01 Torr, Badtemp. bis 150 °C): 0.50 g Codimere von 1 und 13 (Gesamtausb. Photodimere 3.3%). Laut analytischem Gaschromatogramm (2 m 4% DEGS, 80 °C) bestand Fraktion 2 aus drei Verbindungen im Verhältnis 21.6 (relat. Retentionszeit 1.0): 22.0 (1.95): 56.4% (2.40). Präparative Trennung (3 m 20% DEGS, 80 °C) lieferte als farblose Flüssigkeiten:

*r-1,c-2-Dichlor-t-3-ethinylcyclobutan* (20). –  $^1H$ -NMR:  $\delta$  = 4.40–3.98 (m, 2H, 1-, 2-H), 3.20–2.80 (m, 2H, 3-, 4-H), 2.50–2.00 (m, 1H, 4-H), 2.31 (d, 1H,  $J$  = 2.0 Hz, C≡CH). – IR (CCl<sub>4</sub>): 3290 (s), 3000–2800 (w), 2100 cm<sup>-1</sup> (w). – MS:  $m/e$  = 152, 150, 148 (M<sup>+</sup>, Verhältnis 0.1:0.7:1.0%), 113 (22), 96 (20), 86 (31), 77 (77), 74 (31), 52 (100), 51 (67), 50 (39).

*r-1, t-2-Dichlor-t-3-ethinylcyclobutan (19):*  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 4.70 - 4.10$  (m, 2H, 1-, 2-H), 3.70 – 3.35 (m, 1H, 3-H), 3.00 – 2.00 (m, 2H, 4-H), 2.38 (d, 1H,  $J = 2.0$  Hz,  $\text{C} \equiv \text{CH}$ ). – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3315 (s), 3000 – 2850 (w), 2130  $\text{cm}^{-1}$  (w). – MS:  $m/e = 152, 150, 148$  (Verhältnis 0.2:1.8:2.5%), 113 (45), 96 (28), 86 (39), 77 (100), 52 (78), 51 (50), 50 (28).

*r-1, t-2-Dichlor-c-3-ethinylcyclobutan (21):*  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 4.80 - 4.35$  (m, 2H, 1-, 2-H), 3.60 – 3.35 (m, 1H, 3-H), 2.60 – 2.40 (m, 2H, 4-H) und 2.36 (d, 1H,  $J = 2.0$  Hz,  $\text{C} \equiv \text{CH}$ ). – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3290 (s), 3000 – 2850 (w), 2110  $\text{cm}^{-1}$  (w). – MS:  $m/e = 152, 150, 148$  (Verhältnis 0.2:1.8:2.5%), 113 (20), 96 (20), 86 (40), 77 (65), 52 (100), 51 (49), 50 (31).

$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_2$  (149.0) Ber. C 48.36 H 4.06 Cl 47.58 20: Gef. C 49.08 H 3.96 Cl 47.42  
19: Gef. C 48.12 H 4.18 Cl 47.96  
21: Gef. C 47.96 H 4.21 Cl 47.68

Die *Hydratisierung von 19 – 21* erfolgte nach obiger Vorschrift. In allen Fällen war die Reaktion nach 14 h bei 20°C vollständig abgelaufen (GC-Analyse); die für die Shiftexperimente (s. u.) benötigten Methylketone *r-1-Acetyl-c-2, t-3-dichlorcyclobutan (23)*, *r-1-Acetyl-t-2, t-3-dichlorcyclobutan (24)* und *r-1-Acetyl-t-2, c-3-dichlorcyclobutan (25)* wurden durch präparative Gaschromatographie (3 m 25% SE-30, 110°C) isoliert. Die wichtigsten spektroskopischen Daten der farblosen Flüssigkeiten faßt Tab. 1 zusammen.

Tab. 1. Spektroskopische Daten der Methylketone 23 – 25

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ $\delta$	IR ( $\text{CCl}_4$ ) $\text{cm}^{-1}$	MS, $m/e$ , Intensität (%)
23	4.70 – 4.20 (m, 2H, 2-, 3-H), 4.00 – 3.50 (m, 1H, 1-H), 3.20 – 2.80 (m, 1H, 4-H), 2.40 – 1.80 (m, 1H, 4-H), 2.30 (s, 3H, $\text{CH}_3$ )	3000 – 2800 (m, CH), 1720 (s, $\text{C} = \text{O}$ )	170, 168, 166 (0.04, 0.2, 0.3), 133, 131, (7, 23), 130 (23), 95 (21), 89 (59), 88 (49), 87 (21), 85 (29), 73 (41), 53 (27), 43 (100)
24	4.55 – 4.00 (m, 2H, 2-, 3-H), 3.55 – 3.15 (m, 1H, 1-H), 3.15 – 2.00 (m, 2H, 4-H), 2.18 (s, 3H, $\text{CH}_3$ )	3000 – 2800 (m, CH), 1710 (s, $\text{C} = \text{O}$ )	170, 168, 166 (0.2, 1.2, 1.7), 133, 131 (4, 12), 130 (20), 95 (11), 89 (40), 88 (26), 87 (21), 43 (100)
25	4.65 – 4.35 (m, 2H, 2-, 3-H), 3.80 – 3.45 (m, 1H, 1-H), 2.90 – 2.00 (m, 2H, 4-H), 2.18 (s, 3H, $\text{CH}_3$ )	3000 – 2800 (m, CH), 1710 (s, $\text{C} = \text{O}$ )	170, 168, 166 (0.05, 0.4, 0.5), 133, 131 (4, 12), 95 (7), 89 (18), 88 (4), 87 (7), 73 (30), 43 (100)

Das Verschiebungsreagens Eu(fod)<sub>3</sub> wurde vor Benutzung bei  $10^{-3}$  Torr/120°C sublimiert.

*Photoaddition von 1 an 1,3-Butadien (33a)*<sup>15</sup>: In 2-ml-Pyrexampullen wurde jeweils eine Spatelspitze Michlers Keton vorgelegt und an der Hochvakuumanlage 1 und 33a im Verhältnis 1:2 einkondensiert. Die Proben wurden entgast, i. Vak. abgeschmolzen und in einer Karussellapparatur 2 d bei 25°C mit einer Hanovia-450-Watt-Lampe bestrahlt; Umsatz laut NMR-Analyse 70%. Die Monomeren 1 und 33a wurden abdestilliert, und aus dem Rückstand wurde das Codimerengemisch durch Umkondensation ( $10^{-2}$  Torr, 65°C) isoliert (Ausb. 55 – 65%).

Präparative Gaschromatographie (6 m 20% C 20 M-Säule, 65°C) lieferte acht Komponenten: *trans*-1,2-Divinylcyclobutan (31, 33%, relative Retentionszeit 0.4), *cis*-1,2-Divinylcyclobutan (35, 9%, 0.5), 4-Vinylcyclohexen (32, 1%, 0.7), *trans*-1-Ethynyl-2-vinylcyclobutan (30a, 35%, 1.0, farblose Flüssigkeit), *cis*-1-Ethynyl-2-vinylcyclobutan (34a, 3%, 1.2, farblose Flüssigkeit), 1,5-Cyclooctadien (36, 2%, 1.5), *trans*-1,2-Diethynylcyclobutan (*trans*-2, 16%, 2.3) und *cis*-1,2-Diethynylcyclobutan (*cis*-2, 2%, 3.4). Die Kohlenwasserstoffe wurden durch Spektrenvergleich<sup>3,12,17</sup> und spektroskopische Daten identifiziert.

**30a:**  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 6.15 - 5.55$  (m, 1H,  $\text{CH} = \text{C}$ ),  $5.15 - 4.82$  (m, 2H,  $\text{C} = \text{CH}_2$ ),  $3.15 - 2.40$  (m, 2H,  $\text{CH}$ ),  $2.30 - 2.00$  (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ),  $2.00$  (d,  $J = 2.00$  Hz, 1H,  $\text{C} \equiv \text{CH}$ ). –  $\text{IR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $3312$  (s),  $3030$  (m),  $2868$  (m),  $2105$  (w),  $1635$  (m),  $988$  (m),  $912 \text{ cm}^{-1}$  (s). –  $\text{UV}$  (Ethanol): Endabsorption. –  $\text{MS}$ :  $m/e = 106$  ( $\text{M}^+$ , 3%),  $105$  (18),  $91$  (65),  $78$  (41),  $54$  (100),  $52$  (20),  $39$  (57).

**34a:**  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 6.20 - 5.50$  (m, 1H,  $\text{CH} = \text{C}$ ),  $5.10 - 4.65$  (m, 2H,  $\text{C} = \text{CH}_2$ ),  $3.25 - 2.80$  (m, 2H,  $\text{CH}$ ),  $2.40 - 1.70$  (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ),  $2.12$  (d,  $J = 2.50$  Hz, 1H,  $\text{C} \equiv \text{CH}$ ). –  $\text{IR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $3314$  (s),  $3080 - 2870$  (m),  $2110$  (w),  $1635$  (m),  $988$  (m),  $912 \text{ cm}^{-1}$  (s). –  $\text{UV}$  (Ethanol): Endabsorption. –  $\text{MS}$ :  $m/e = 106$  ( $\text{M}^+$ , 6%),  $105$  (64),  $91$  (14),  $78$  (70),  $54$  (100),  $52$  (55),  $39$  (58).

$\text{C}_8\text{H}_{10}$  (106.2) Ber. C 90.50 H 9.50 **30a:** Gef. C 90.58 H 9.50

**34a:** Gef. C 90.72 H 9.41

Die katalytische Hydrierung von **30a** bzw. **34a** (Pantan, Platin) lieferte *trans*- (**29**) bzw. *cis*-1,2-Diethylcyclobutan (**37**), die sich im GC/MS-Verhalten nicht von den authentischen, aus *trans*- (**31**) und *cis*-1,2-Divinylcyclobutan (**35**)<sup>12</sup> durch Totalhydrierung erhaltenen Kohlenwasserstoffen unterschieden (relative Retentionszeiten von **29**:**37** = 0.73:1.0; 6 m 4%-Carbowax 20 M-Säule, 60°C).

**Photoaddition von 1 an 2-Methyl-1,3-butadien (33b):** Eine Lösung von 0.80 g (15 mmol) **1** in 10 ml (6.8 g, 0.10 mol, 6.5facher Überschuß) **33b** wurde in Gegenwart von ca. 0.2 g Benzophenon in zwei 12-mm-Pyrexampullen 4 d bei 20°C belichtet (450-W-Hanovia-Lampe). Ein analytisches GC (Carbowax, 50°C) zeigte, daß sich nach dieser Zeit 1 quantitativ und **33b** zu 92% umgesetzt hatte. Zu dem rohen Photolysegemisch wurde bei Raumtemp. unter  $\text{N}_2$  eine Lösung von 17 mmol Ethylmagnesiumbromid in 5 ml absol. THF getropft (Gasentwicklung). Nach Röhren über Nacht wurden bei 0.01 Torr und langsamem Erwärmen der Lösung auf 70°C alle flüchtigen Bestandteile abgezogen und die zurückbleibende braune Masse durch Hydrolyse (Eiskühlung) zersetzt. Nach Extraktion mit Pentan, Trocknen über Natriumsulfat und Destillieren (0.01 Torr, 30°C) wurden 0.90 g (60%) Produktgemisch erhalten, das laut analytischem Gaschromatogramm (4 m 4% DEGS, 65°C) aus vier Komponenten im Verhältnis 63.7:27.7:5.6:3.0% bestand (relative Retentionszeiten 1:1.5:2.2:2.6). Durch präparative Gaschromatographie (3 m 20% DEGS, 65°C) wurden isoliert:

**c-2-Ethynyl-1-1-methyl-1-vinylcyclobutan (30c):** Farblose Flüssigkeit. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 5.92$  (dd,  $J_1 = 18.0$ ,  $J_2 = 1.6$  Hz, 1H,  $=\text{CH}_2$ ),  $4.91$  (dd,  $J_1 = 10.0$ ,  $J_2 = 1.6$  Hz, 1H,  $=\text{CH}_2$ ),  $3.20 - 2.70$  (m, 1H,  $\text{CH}$ ),  $2.40 - 1.50$  (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ),  $2.04$  (d,  $J = 2.5$  Hz, 1H,  $\text{C} \equiv \text{CH}$ ),  $1.28$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ). –  $\text{IR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $3303$  (s),  $3.78$  (m),  $2107$  (m),  $1635$  (s),  $988$  (s),  $907 \text{ cm}^{-1}$  (s). –  $\text{MS}$ :  $m/e = 120$  ( $\text{M}^+$ , 0.7%),  $105$  (63),  $92$  (20),  $91$  (27),  $68$  (100),  $67$  (90),  $53$  (35),  $51$  (16),  $40$  (30).

**trans-1-Ethynyl-2-isopropenylcyclobutan (30b):** Farblose Flüssigkeit. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 4.82 - 4.65$  (m, 2H,  $=\text{CH}_2$ ),  $3.10 - 2.50$  (m, 2H,  $\text{CH}$ ),  $2.30 - 1.50$  (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ),  $2.02$  (d,  $J = 2.5$  Hz, 1H,  $\text{C} \equiv \text{CH}$ ),  $1.70$  (ps-s, 3H,  $\text{CH}_3$ ). –  $\text{IR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $3305$  (s),  $3080$  (w),  $2110$  (w),  $1845$  (m),  $905$  (s),  $885 \text{ cm}^{-1}$  (s). –  $\text{MS}$ :  $m/e = 120$  ( $\text{M}^+$ , 0.7%),  $105$  (63),  $91$  (58),  $68$  (100),  $67$  (90),  $53$  (40),  $51$  (17),  $40$  (33).

$\text{C}_9\text{H}_{12}$  (120.2) Ber. C 89.94 H 10.06 **30c:** Gef. C 90.12 H 10.12

**b:** Gef. C 89.94 H 10.56

**cis-1-Ethynyl-2-isopropenylcyclobutan (34b):** Trotz mehrfacher GC-Reinigung konnte dieser Kohlenwasserstoff nicht in analysenreiner Form gewonnen werden. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 5.45 - 5.25$  (m, 2H,  $=\text{CH}_2$ ),  $2.80 - 2.40$  (m, 2H,  $\text{CH}$ ),  $2.40 - 1.70$  (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ),  $2.05$  (d,  $J = 2.5$  Hz, 1H,  $\text{C} \equiv \text{CH}$ ),  $1.68$  (ps-s, 3H,  $\text{CH}_3$ ). –  $\text{IR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $3300$  (s),  $2110$  (w),  $1600 \text{ cm}^{-1}$  (m). –  $\text{MS}$  (über GC/MS):  $m/e = 120$  ( $\text{M}^+$ , 35%),  $105$  (100),  $92$  (48),  $91$  (38),  $68$  (92),  $67$  (47),  $53$  (16),  $40$  (11).

**Photoaddition von 1 an 2-Chlor-1,3-butadien (33c, Chloropren):** In einem 1-l-Vierhalskolben, der mit KPG-Rührer, Tropftrichter mit Druckausgleich, 40-cm-Intensivkühler sowie Gaseinleitungsrohr versehen war, wurden zu einer auf 170 °C erhitzten Mischung von 200 g pulverisiertem Kaliumhydroxid in 250 ml Ethylenglycol innerhalb 30 min unter langsamem Durchleiten von N<sub>2</sub> und heftigem Rühren 42 g (0.33 mol) 3,4-Dichlor-1-buten getropft. Die Dehydrohalogenierungsprodukte (s. u.) wurden im N<sub>2</sub>-Strom durch den Kühler ausgetragen und nach Passieren eines Trockenturms (CaCl<sub>2</sub>) in einer auf –78 °C gekühlten Falle auskondensiert: 12.5 g (60%) eines Gemisches aus 1 (70%) und 33c (30%) (NMR- und GC-Analyse). In 4.1 g dieser Mischung (0.046 mol 1, 0.020 mol 33c) wurden 0.2 g Benzophenon gelöst und die Lösung in einer Pyrexampulle 3 d bei Raumtemp. belichtet (Hanau-TQ-718-Quecksilber-Hochdruckbrenner, 500 W). Nach Abdestillieren von unumgesetztem Ausgangsmaterial lieferte die Fraktionierung bei 0.01 Torr/80 °C 1.5 g (58%, bezogen auf 1) Produktgemisch, das laut analytischem Gaschromatogramm (2 m 4% Apiezon, 65 °C) aus fünf Komponenten bestand. Neben *cis*- und *trans*-2 sowie 3 (zusammen 33%) wurden durch präparative Gaschromatographie (Vortrennung: Apiezon 80 °C, Haupttrennung: 3 m 20% DEGS, 70 °C) erhalten:

**trans-1-(1-Chlorvinyl)-2-ethinylcyclobutan (30d, 21%, relative Retentionszeit 1.0; farbloses Öl):** <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 5.12 (ps-s, 2H, =CH<sub>2</sub>), 3.50 – 2.60 (m, 2H, CH), 2.50 – 1.70 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.03 (d, J = 2.0 Hz, 1H, C≡CH). – IR (CCl<sub>4</sub>): 3300 (s), 3095 (w), 2120 (w), 1630 (s), 885 cm<sup>-1</sup> (s). – MS: m/e = 142, 140 (M<sup>+</sup>, Verhältnis 0.8:1.2%), 105 (60), 103 (17), 90, 88 (12:8), 77 (25), 53 (22), 51 (25), 43 (100).

**r-1-Chlor-c-2-ethinyl-1-vinylcyclobutan (30e, 46%, 1.34; farbloses Öl):** <sup>1</sup>H-NMR: δ = 6.05 (dd, J<sub>1</sub> = 20.0, J<sub>2</sub> = 10.0 Hz, 1H, CH=), 5.27 (dd, J<sub>1</sub> = 2.0, J<sub>2</sub> = 1.0 Hz, 1H, =CH<sub>2</sub>), 5.12 (dd, J<sub>1</sub> = 10.0, J<sub>2</sub> = 1.0 Hz, 1H, =CH<sub>2</sub>), 3.40 – 3.10 (m, 1H, CH), 2.63 – 1.97 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.17 (d, J = 2.0 Hz, 1H, C≡CH). – IR (CCl<sub>4</sub>): 3300 (s), 3095 (w), 2120 (w), 1640 (w), 985 cm<sup>-1</sup> (w). – MS: m/e = 142, 140 (M<sup>+</sup>, 0.7:2.0%), 112 (20), 105 (100), 103 (26), 90, 88 (25, 61), 77 (61), 53 (97), 52 (58), 51 (73), 50 (47).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>Cl (140.6) Ber. C 68.35 H 6.45 Cl 25.22 30d: Gef. C 68.66 H 6.78 Cl 25.63  
e: Gef. C 68.45 H 6.64 Cl 25.80

**Photoaddition von 1 an 1,2-Propadien (40, Allen):** In zwei dickwandigen 12-mm-Pyrexampullen wurden 1.6 g (31 mmol) 1 und 3.7 g (93 mmol, 5.5 ml bei –78 °C) 40 in Gegenwart von je 100 mg Benzophenon 5 d bei Raumtemp. belichtet (Hanovia-450-W-Lampe), wonach infolge Polymerenbildung keine weitere Lichteinstrahlung mehr möglich war. Unumgesetztes Ausgangsmaterial wurde bei Normaldruck und Raumtemp. abgezogen und der Rückstand bei 0.01 Torr/30 °C von den Polymeren abkondensiert: 1.0 g (63%) Produktgemisch, das laut analytischem Gaschromatogramm (Carbowax, 60 °C) neben 95% *cis*- und *trans*-2 4.9% eines neuen Kohlenwasserstoffs enthielt. Präparative Gaschromatographie (Carbowax, 60 °C) lieferte analysenreines 1-Ethynyl-3-methylenycyclobutan (42) als farblose, leicht flüchtige Flüssigkeit. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 4.85 – 4.65 (m, 2H, =CH<sub>2</sub>), 3.00 – 2.80 (m, 5H, CH und CH<sub>2</sub>), 2.00 (d, J = 0.5 Hz, 1H, C≡CH). – IR (CCl<sub>4</sub>): 3300 (s), 3080 (w), 2125 (w), 1685 (s), 880 cm<sup>-1</sup> (s). – MS: m/e = 92 (M<sup>+</sup>, 7%), 91 (100), 65 (29), 63 (14), 52 (25), 51 (43), 50 (42).

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> (92.1) Ber. C 91.25 H 8.75 Gef. C 91.42 H 9.02

**Photoaddition von 1 an 1,2-Pentadien-4-in (43):** Eine Lösung von 1.2 g (19 mmol) 43<sup>28</sup>, 2.4 g (46 mmol) 1 und 150 mg Benzophenon in 25 ml absol. Ether wurde auf drei 12-mm-Pyrexampullen verteilt und diese nach Entgasen und Abschmelzen 3 d bei Raumtemp. belichtet (Hanau TQ 718, 500 Watt). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und leichtflüchtiger Verbindungen wurde bei 0.01 Torr/30 – 50 °C eine Fraktion erhalten (0.55 g, 15%), die laut analytischem Gas-

chromatogramm (DEGS, 80 °C) fünf Komponenten enthielt: *cis*- und *trans*-2 sowie 3 (zusammen 70%) und zwei neue Kohlenwasserstoffe, die durch präparative Gaschromatographie (DEGS, 85 °C) getrennt wurden:

*trans*-1,2-Diethinyl-3-methylenecyclobutan (45, Produktanteil 20%, relative Retentionszeit 1.0, farblose Flüssigkeit). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 5.00$  (ps-t,  $J \approx 2$  Hz, 1H, =CH), 4.82 (m, 1H, =CH), 3.70 – 3.50 (m, 1H, CH), 3.20 – 2.50 (m, 3H,  $\text{CH}_2$  und CH), 2.17 (d,  $J = 2.5$  Hz, 1H,  $\text{C} \equiv \text{CH}$ ), 2.10 (d,  $J = 1.5$  Hz, 1H,  $\text{C} \equiv \text{CH}$ ). –  $\text{IR} (\text{CDCl}_3)$ : 3300 (s), 3085 (w), 2125 (w), 1685  $\text{cm}^{-1}$  (w). –  $\text{MS}$ :  $m/e = 116$  ( $\text{M}^+$ , 15%), 115 (100), 89 (12), 65 (12), 64 (25), 51 (14), 50 (17).

1-Ethinyl-3-propinylidencyclobutan (47, 9.8%, 2.0, farblose Flüssigkeit). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 5.30$  – 5.10 (m, 1H, =CH), 3.20 – 2.80 (m, 5H, CH und  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.77 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1H,  $\text{C} \equiv \text{CH}$ ), 2.05 (d,  $J = 0.3$  Hz, 1H,  $\text{C} \equiv \text{CH}$ ). –  $\text{IR} (\text{CCl}_4)$ : 3300 (s), 3040 (w), 2110 (m), 1675 (m), 1610  $\text{cm}^{-1}$  (m). –  $\text{UV}$  (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  225 nm ( $\epsilon = 17000$ ). –  $\text{MS}$ :  $m/e = 116$  ( $\text{M}^+$ , 15%), 115 (100), 89 (13), 65 (13), 64 (26), 50 (17).

$\text{C}_9\text{H}_8$  (116.2) Ber. C 93.06 H 6.94 45: Gef. C 92.79 H 7.21  
47: Gef. C 92.25 H 7.21

*Photoaddition von 1 an 1,2,4,5-Hexatetraen (48):* Eine Lösung von 0.50 g (6.4 mmol) 48<sup>29</sup>, 1.0 g (19.3 mmol) 1 und 50 mg Benzophenon in 4 ml Ether wurde in einer Pyrexampulle 3 d bei Raumtemp. belichtet (Hanau, TQ 718, 500 W). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels ergab Destillation bei 0.01 Torr/50 °C 0.80 g (50%) Produktgemisch sowie 0.75 g festen Rückstand (Polymere, Sensibilisator). Laut analytischem Gaschromatogramm (SE-30, 80 °C) bestand die flüchtige Fraktion zu 40.5% aus *cis*- und *trans*-2 sowie 3 und zu 60% aus *trans*-2-Allenyl-1-ethinyl-3-methylenecyclobutan (50), das durch präparative Gaschromatographie (3 m 20% SE-30, 80 °C) als farbloses Öl abgetrennt wurde. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 5.14$  (sext,  $J_1 = 7.5$ ,  $J_2 = 6.0$  Hz, 1H,  $\text{CH} = \text{C} =$ ), 4.90 – 4.70 (m, 4H, =CH<sub>2</sub>, =C=CH<sub>2</sub>), 3.70 – 3.40 (m, 1H, CH), 3.00 – 2.55 (m, 3H,  $\text{CH}_2$  und CH), 2.03 (d,  $J = 0.7$  Hz, 1H,  $\text{C} \equiv \text{CH}$ ). –  $\text{IR} (\text{CCl}_4)$ : 3305 (s), 3080 (m), 2120 (m), 1958 (s), 1680 (s), 885 (s), 845  $\text{cm}^{-1}$  (s). –  $\text{MS}$ :  $m/e = 130$  ( $\text{M}^+$ , 10%), 129 (83), 129 (89), 127 (33), 115 (95), 91 (44), 89 (30), 78 (100), 77 (44), 65 (33), 63 (44), 52 (67), 51 (84), 50 (44), 39 (90).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}$  (130.2) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.63 H 7.60

*Photoaddition von 1 an Butadien (51, Biacetylen):* Eine Lösung von 1.55 g (30 mmol) 1, 1.50 g (30 mmol) 51<sup>24</sup> und 200 mg Xanthon in 12 ml absol. Ether wurde in einer Pyrexampulle 3 d bei Raumtemp. bestrahlt (Hanovia, 450 W); starke Polymerenbildung verhinderte die weitere Lichteinstrahlung. Nach vorsichtigem Abdestillieren von Lösungsmittel und Ausgangsmaterialien erhielt man durch Destillation bei 0.01 Torr/40 °C 0.45 g (15%) Produktgemisch, das zu 73% aus *cis/trans*-2 und 3 bestand (GC-Analyse, DEGS, 70 °C) und zu 27% aus 1,4-Diethinylcyclobuten (53), das nach präparativer Gaschromatographie (Carbowax, 90 °C) als farblose, polymerisationsfreudige Flüssigkeit erhalten wurde. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 6.25$  (m, 1H, CH=), 3.63 (m, 1H, CH), 3.07 (m, 1H,  $\text{C} \equiv \text{CH}$ ), 2.85 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.50 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.32 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1H,  $\text{C} \equiv \text{CH}$ ). –  $\text{IR} (\text{CDCl}_3)$ : 3300 (s), 3060 (w), 3000 – 2800 (s), 2100 (w), 1600 (s), 825  $\text{cm}^{-1}$  (s). –  $\text{UV}$  (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  = 215 (sh,  $\epsilon = 13200$ ), 223 (15600), 232 nm (12200). –  $\text{MS}$ :  $m/e = 102$  ( $\text{M}^+$ , 100%), 76 (57), 75 (20), 74 (32), 63 (24), 62 (11), 52 (24), 51 (24), 50 (46).

*Photoaddition von 1 an Benzol (56):* Eine Lösung von 8.7 g (0.17 mol) 1 in 150 ml absol. Benzol wurde in einer Quarzapparatur 5 d bei Raumtemp. belichtet (Hanau TQ 150, Quecksilber-Hochdruckbrenner, 150 W), wobei täglich die sich am Lampentauchschaft bildenden Polymeren entfernt wurden. Die gelbe Lösung wurde unter Normaldruck auf 15 ml eingeengt und bei 0.01 Torr/40 °C eine flüchtige Fraktion abdestilliert (ca. 10 ml); laut analytischem Gaschromatogramm (SE-30, 100 °C) enthielt diese mindestens sechs Produkte. Das Hauptprodukt (86% Produktanteil)

teil) wurde auf einer Carbowaxsäule ( $90^{\circ}\text{C}$ ) abgetrennt (0.43 g, 2%): **Vinylcyclooctatetraen (55)**. Die gelbe, zur Polymerisation neigende Flüssigkeit wurde durch Spektrenvergleich (IR- und UV-Spektrum: Lit.<sup>20)</sup> und das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ) charakterisiert:  $\delta = 6.32$  (dd,  $J_1 = 10.5$ ,  $J_2 = 18.0$  Hz, 1H,  $\text{CH} =$ ), 4.98 (dd,  $J_1 = 18.0$ ,  $J_2 = 1.0$  Hz, 1H,  $= \text{CH}_2$ ), 4.89 (dd,  $J_1 = 10.5$ ,  $J_2 = 1.0$  Hz, 1H,  $= \text{CH}_2$ ), 6.00 – 5.60 (m, 7H, Ringprotonen).

- 1) XVI. Mitteil.: *H. Hopf* und *H. Priebe*, *Angew. Chem.* **94**, 299 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 285 (1982).
- 2) Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, Schleinitzstraße, D-3300 Braunschweig.
- 3) 3a) *L. Eisenhuth* und *H. Hopf*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5667 (1974). – 3b) *H. Hopf* und *L. Eisenhuth*, *Chem. Ber.* **108**, 2635 (1975).
- 4) *H. Hopf*, *L. Eisenhuth* und *H. Siegel*, *Chem. Ber.* **114**, 3772 (1981).
- 5) Die Photodimerisierung der Stammsubstanz **1** kann inzwischen in präparativem Maßstab durchgeführt werden: bei der Tieftemperatur-Photodimerisierung ( $-10^{\circ}\text{C}$ ) werden im Umlaufphotoreaktor routinemäßig aus 120 g Vinylacetylen 40 g Dimerisierungsgemisch **2/3** (mit ca. 70% *trans*-**2**-Anteil) erhalten: *D. Kolassa*, Dissertation, Techn. Univ. Braunschweig 1984.
- 6) Vgl. *H. Siegel*, Dissertation, Univ. Karlsruhe 1978.
- 7) Zusammenfassung bei *H. Hopf* in *S. Patai* (Hrsg.), *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds*, pp. 823, J. Wiley & Sons, Chichester 1980.
- 8) Zusammenstellung bei *S. L. Murov*, *Handbook of Photochemistry*, pp. 1, Marcel Dekker, New York 1973.
- 9) *G. Kaupp* in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. IV/5a, S. 278ff., G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1975.
- 10) *R. J. Bushby*, *Q. Rev., Chem. Soc.* **24**, 585 (1970).
- 11) *G. S. Hammond*, *N. J. Turro* und *R. S. H. Liu*, *J. Org. Chem.* **28**, 3297 (1963); vgl. *G. S. Hammond* und *C. D. Deboer*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 899 (1964).
- 12) Wir danken Herrn Dr. *P. Binger* (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim) für die Überlassung einer Probe von **35**. Das Isomere **31** wurde nach Lit.<sup>11)</sup> durch Photodimerisierung von **33a** hergestellt.
- 13) Eine Zusammenfassung der bis 1982 bekanntgewordenen Grandisol-Synthesen findet man in *Synform* **1**, 1 (1983).
- 14) *G. Sartori*, *V. Turba*, *A. Valvassori* und *M. Riva*, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 211.
- 15) Vorläufige Mitteilung: *H. Hopf* und *L. Eisenhuth*, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1265.
- 16) *E. Vogel*, *K.-H. Ott* und *K. Gajek*, *Liebigs Ann. Chem.* **644**, 172 (1961).
- 17) *G. S. Hammond* und *R. S. H. Liu*, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 477 (1963).
- 18) Bei der gaschromatographischen Reinigung von **45** wurde in geringer Ausbeute eine intensiv orangefarbene Fraktion erhalten. Möglicherweise handelt es sich hierbei um 1,2-Dihydro-1-methylenpentalen, das durch thermische Isomerisierung aus *cis*-**45** gebildet werden könnte. Die Umlagerung von *cis*-**2** zu 1,2-Dihydropentalen während der gaschromatographischen Trennung ist bekannt<sup>3,4)</sup>.
- 19) *E. Leppin* in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. IV/5a, S. 484ff., G. Thieme Verlag, Stuttgart 1975.
- 20) *W. Reppe*, *O. Schlichting* und *H. Meister*, *Liebigs Ann. Chem.* **560**, 93 (1948); vgl. *A. C. Cope* und *S. W. Fenton*, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 1195 (1951).
- 21) *D. S. Withey*, *J. Chem. Soc.* **1952**, 1930; vgl. *G. I. Fray* und *R. G. Saxton*, *The Chemistry of Cyclooctatetraene and its Derivatives*, Cambridge University Press, Cambridge 1978.
- 22) *D. Bryce-Smith*, *A. Gilbert* und *J. Grzonka*, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 498, und frühere Arbeiten der gleichen Arbeitsgruppe.
- 23) *K. Kraft* und *G. Koltzenburg*, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 4357.
- 24) *L. Brandsma*, *Preparative Acetylenic Chemistry*, S. 122, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1971.
- 25) *G. F. Hennion*, *C. C. Price* und *T. F. McKean*, *Org. Synth.*, Coll. Vol. **4**, 683 (1963).
- 26) *C. G. Overberger*, *H. Kaye* und *G. Walsh*, *J. Polym. Sci.*, Part A 2, 755 (1964).
- 27) *J. W. Derfer*, *K. W. Greenlee* und *E. C. Boord*, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 175 (1949).
- 28) *E. R. H. Jones*, *H. H. Lee* und *M. C. Whiting*, *J. Org. Chem.* **25**, 343 (1960).
- 29) *H. Hopf*, *J. Kleinschroth* und *I. Böhm*, *Org. Synth.* **60**, 41 (1981).

[28/84]