

Synthesen mit Cyclobutadienen, 19¹⁾

Ringöffnung bi- und tricyclischer Addukte von Carbonylverbindungen an ein kinetisch stabilisiertes Cyclobutadien

Jürgen Fink, Helmut Gümbel, Philipp Eisenbarth und Manfred Regitz*

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 21. Januar 1987

Benzophenon (6) addiert sich photochemisch an das Cyclobutadien **5b** zum Oxabicyclohexen **7**, das in saurem Medium mit dem Oxatricyclohexan **8** im Gleichgewicht steht. Fluorenon (11) reagiert vergleichbar mit **5b** (Bildung von **12** und **13**), doch geht der Bicyclus spontane Ringöffnung zum 1,3-Dien **14** ein. Letzteres isomerisiert photochemisch durch elektrocyclischen Ringschluß zum Cyclobuten **15**; thermisch ist die Reaktion reversibel. Das Cyclopropenon **16** setzt sich bei Raumtemperatur nur langsam mit **5b** um; anstelle des Primäradduktes **17** isoliert man das isomere Triafulven **18**. Unter dem Einfluß von Trifluoressigsäure gehen sowohl Oxabicyclohexene (**7** → **19**, **21a, c, d** → **22a, c, d**) als auch Oxatricyclohexane (**8** → **19**, **13** → **14**) Ringöffnungsreaktionen zu entsprechenden 1,3-Dienen ein. Von **18** und **22a** wurden Kristallstrukturanalysen angefertigt.

Syntheses with Cyclobutadienes, 19¹⁾. — Ring Opening of Bi- and Tricyclic Adducts of Carbonyl Compounds onto a Kinetically Stabilized Cyclobutadiene

Benzophenone (6) adds photochemically onto the cyclobutadiene **5b** to give the oxabicyclohexene **7** which is in equilibrium with the oxatricyclohexane **8** in acidic medium. The reaction of fluorenone (11) with **5b** is comparable (formation of **12** and **13**) but the bicyclic compound undergoes spontaneous ring opening reaction to the 1,3-diene **14**. The latter one isomerizes photochemically by electrocyclic ring closure to the cyclobutene **15**; this process is reversible thermally. The cyclopropenone **16** only reacts slowly at room temperature with **5b**; instead of the primary adduct **17** the isomeric triafulvene **18** is isolated. Under the influence of trifluoroacetic acid the oxabicyclohexenes (**7** → **19**, **21a, c, d** → **22a, c, d**) as well as the oxatricyclohexanes (**8** → **19**, **13** → **14**) undergo ring opening reactions to the corresponding 1,3-dienes. Crystal structure analyses have been performed for **18** and **22a**.

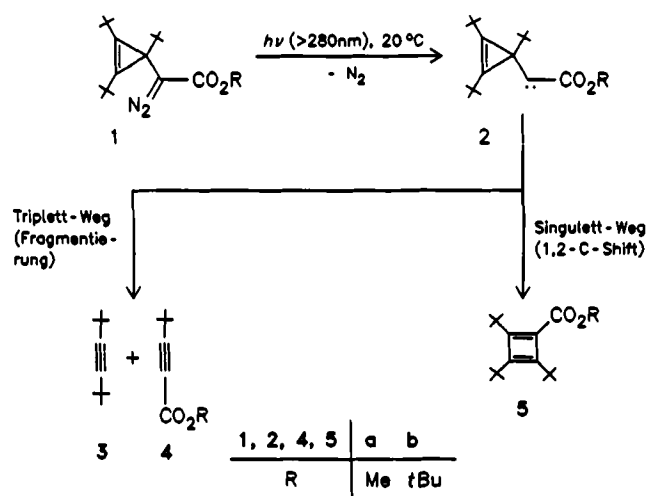
Für die Untersuchung der Reaktivität kinetisch stabilisierter Cyclobutadiene spielen Tri-*tert*-butylcarbonsäureester **5** eine herausgehobene Rolle. Der Methylester **5a** wurde schon 1973 durch Photolys des Cyclopropenyldiazoessigsäureesters **1a** erhalten²⁾, wobei allerdings die teilweise Fragmentierung des Carbens **2a** zu den Acetylenen **3** und **4a** übersehen wurde^{3,4)}. Unsere eigenen Untersuchungen haben sich auf das [4]-Annulen **5b** konzentriert⁵⁾, dessen Bildung aus **1b** natürlich ebenfalls von der Carbenfragmentierung (**5b**:**3/4b** = 70:30) begleitet ist^{3,4)}.

die Fragmentierung verantwortlich zu machen^{3,6)}. Zur Prüfung dieser Vorstellung haben wir die Benzophenon-sensibilisierte Photolyse von **1b** studiert. Sie gab uns — wie später dargelegt wird — den Anstoß, grundsätzlich das Cycloadditionsverhalten von **5** mit Carbonylverbindungen zu untersuchen.

Neben der Spinproblematik behandeln wir in dieser Arbeit vorzugsweise thermische und säurekatalysierte Ringöffnungsreaktionen bi- und tricyclischer Addukte von Carbonylverbindungen an **5**.

Benzophenon-sensibilisierte Photolyse von **1b**

Geht man von der zuvor geschilderten Vorstellung aus, daß das Produktbild der Photolyse von **1b** weitgehend durch die Multiplizität des Carbens **2b** bestimmt wird, so sollte sich die Tripletsensibilisierung der Reaktion zugunsten der Fragmentierung auswirken. Bestrahlt man nun **1b** bei Raumtemperatur in Pentan in Gegenwart von Benzophenon (**6**) als Sensibilisator, so kommt es tatsächlich zu einer Umkehr des Produktverhältnisses [**3** + **4b**:**7** (bzw. **5b**) = 70:20 neben einem geringen Anteil nicht identifizierbarer Produkte]. Daß das Cyclobutadien **5b** selbst nicht nachweisbar ist, liegt an der zum Oxabicyclohexen **7** führenden Sekundärreaktion mit dem Sensibilisator (zur Konstitution von **7** s. folgendes Kapitel). Teilweise wird dieser auch durch reduktive Dimerisierung in Benzpinakon umgewandelt. Cycloadditionen des Paterno-Büchi-Typs von Carbonylverbindungen an Cyclobutadiene sind bisher unbekannt. Um auszuschließen, daß die Acetylene **3** und **4b**



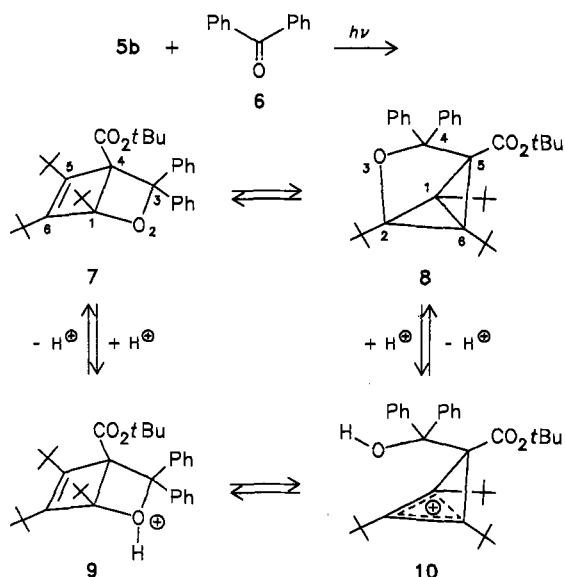
Die Interpretation liegt nahe, einem Singulettcarben die Rolle als Cyclobutadienvorläufer zuzuschreiben und das Triplettcarben für

triplettsensibilisiert aus **5b** durch Cycloreversion entstanden sind, wurde das [4]-Annulen unter authentischen Bedingungen im Beisein von **6** bestrahlt, wobei keine Acetylene nachweisbar sind⁷⁾. Daß bei dem gleichen Experiment 20% **7** gebildet werden (was ohne Belichtung unterbleibt), läßt eindeutig den photochemischen Charakter der Umsetzung erkennen.

Mit dem Einfluß der Carbenmultiplizität auf das Produktbild der Photolyse von **1b** harmoniert auch die Tatsache, daß phosphorylsubstituierte (Tri-*tert*-butylcyclopropenyl)carbene [2, PO(OMe)₂ und PO(OMe)Ph statt CO₂R] die Carbenfragmentierung bei weitem der Antiaromatbildung (Verhältnis $\cong 9:1$) vorziehen⁸⁾. Von Phosphorylcarbenen ist nämlich typische Triplettreaktivität wohl bekannt⁹⁾.

2-Oxabicyclo[2.2.0]hex-5-en-/3-Oxatricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-Äquilibrierung

Löst man den Bicyclus **7** in Chloroform/Acetonitril und fügt katalytische Mengen Salzsäure zu, so kristallisiert das tricyclische Isomer **8** aus. Dampft man ein (statt **8** abzusaugen) und nimmt ein ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) auf, so findet man beide Isomere im Verhältnis 20:80. Verfährt man ganz analog mit dem Tricyclus **8**, so gelangt man zum gleichen Ergebnis, d. h., daß beide Isomere in einem Gleichgewicht stehen, dessen Einstellung von beiden Seiten realisiert werden kann. Fügt man dem Reaktionsmedium geringe Mengen Kaliumhydroxid zu, so unterbleibt die Äquilibrierung¹⁰⁾.



Bei der mechanistischen Interpretation des Reaktionsgeschehens hat man davon auszugehen, daß z. B. **7** zunächst zu **9** protoniert wird. Heterolytische Ringöffnung der C-1/O-Bindung und Ausbildung eines Homocyclopropenylum-Kations **10** müssen im Hinblick auf die Konstitution von **8** postuliert werden. Ähnliche Homocyclopropenylum-salze (**10**, *endo*-*t*Bu und *exo*-H bzw. OH am sp³-Kohlenstoff, komplexes oder wenig nucleophiles Gegenion) sind mittlerweile isoliert und eindeutig charakterisiert worden¹¹⁾. Ringschluß

und H⁺-Abspaltung **10** → **8** schließen den Katalysezyklus ab. Jeder Einzelschritt ist grundsätzlich reversibel, so daß die Gleichgewichtseinstellung vom Oxatricyclohexan **8** ausgehend im gegenläufigen Sinne zu erklären ist.

Die Isomerisierung von 2-Oxabicyclo[2.2.0]hex-5-en-3-on zu 3-Oxatricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-4-on (**7** → **8**, CO statt CPh₂, sonst unsubstituiert) ist unseres Wissens bisher die einzige literaturbekannte Umlagerung dieses Typs¹²⁾, wenn man von den Beispielen absieht, die aus der thermischen Cycloaddition hochreaktiver Carbonylverbindungen mit dem [4]-Annulen **5b** hervorgehen^{13,14)}. Echte Oxabicyclohexen/Oxatricyclohexen-Gleichgewichte konnten dabei aber nur bei der Umsetzung von **5b** mit Tricarbonylverbindungen beobachtet werden. Schließlich konnte mit dem gleichen Cyclobutadien und Tetracyanethylen die kohlenstoffanaloge Äquilibrierung **7** ⇌ **8** [(NC)₂C=C(CN)₂ statt O=CPh₂] verwirklicht werden¹⁵⁾.

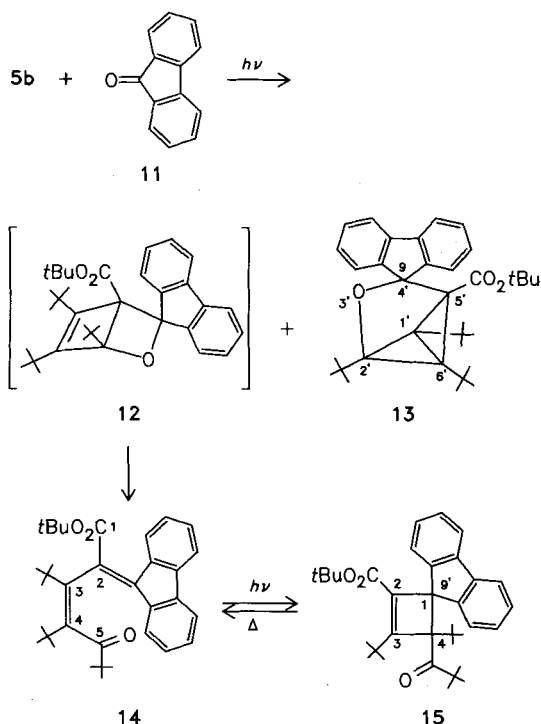
Daß die photochemische Cycloaddition von **6** an der C/C-Doppelbindung von **5b** mit Ester- und *t*Bu-Substituent stattgefunden hat, geht aus dem ¹³C-NMR-Spektrum von **7** hervor: Die beiden olefinischen Kohlenstoffe treten bei $\delta = 154.2$ bzw. 156.2 in Resonanz. Die geringe Differenz der chemischen Verschiebungen ist nur erklärbar, wenn an beiden C-Atomen gleiche Substituenten wie in **7** gebunden sind^{4,15)}. Die übrigen Resonanzen der Skelettkohlenstoffe sind zwar im Einklang mit einer bicyclischen Struktur des Reaktionsproduktes, gestatten aber keine Festlegung der Additionsrichtung von **6**. Dies gilt auch für die elektronenstoßinduzierte Fragmentierung (s. Exp. Teil), aus der vor allem die Cycloreversion (**7** → **6** + **5b**) herauszulesen ist. Die Konstitutionsfrage kann aber letztlich rückwirkend aus der zweifelsfrei bestimmten Struktur des Äquilibrierungspartners **8** geklärt werden.

Einen ersten Hinweis auf die tricyclische Struktur von **8** liefert das ¹H-NMR-Spektrum mit drei *t*Bu-Signalen bei $\delta = 1.15, 1.37$ und 1.48 im Verhältnis 2:1:1. Im ¹³C-NMR-Spektrum fehlen naturgemäß olefinische Kohlenstoffe. Die C_s-Symmetrie drückt sich auch in der Gleichwertigkeit der Kohlenstoffe beider Phenylreste, der Gerüstkohlenstoffe C-1 und C-6 ($\delta = 48.4$) sowie der an diese gebundenen *tert*-Butylgruppen aus (s. Exp. Teil). Ein weiteres Strukturargument für **8** ist darin zu sehen, daß die quartären Kohlenstoffe der 1- und 6-*t*Bu-Gruppe (die am Rückgrat des Bicyclo[1.1.0]butanteiles stehen) bei höherem Feld absorbieren als die primären. Dies trifft nur dann zu, wenn die Bindung zwischen *tert*-Butylgruppe und benachbartem Kohlenstoff hohen s-Charakter besitzt wie etwa in Tetra-*tert*-butyltetraedran¹⁶⁾. Im Massenspektrum von **8** dominiert ein unspezifischer Abbau unter sukzessiver Abspaltung von *t*Bu-Gruppen; eine Cycloreversion wie beim Isomer **7** tritt nicht auf. Die Kristallstrukturanalyse von **8**¹⁰⁾ räumt letzte Zweifel an dessen Konstitution und der von **7** aus.

Photochemische Reaktion von Fluorenon (11) mit 5b

Bestrahlt man die Lösung von **5b** und Fluorenon (**11**) in Pentan, so erhält man nach Abtrennen von nicht umgesetztem Keton ein Kristallgemisch, das durch Aussortieren in drei Isomere zerlegt wird. Wie später gezeigt wird, handelt es sich um den Tricyclus **13** (farblos), das Pentafulven **14**

(gelb) sowie den Spirocyclyl **15** (farblos). Die Deutung des Produktbildes wird wesentlich durch den Befund erleichtert, daß sich die beiden letztgenannten Isomeren photochemisch (**14** → **15**) bzw. thermisch (**15** → **14**) wechselseitig ineinander umwandeln lassen. Geht man – was überzeugend ist – davon aus, daß **14** durch spontane [2 + 2]-Cycloreversion aus **12** gebildet wurde, so erkennt man nachträglich doch noch die grundsätzliche Gemeinsamkeit zwischen dieser Reaktion und der des gleichen [4]-Annulens mit **6**.



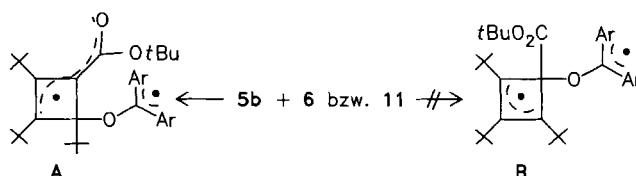
Die Strukturaufklärung des Oxatricyclyl **13** ist vergleichsweise einfach, da sie von der für **8** profitiert. Gute Übereinstimmung in den chemischen Verschiebungen der Skelettkohlenstoffe sowie die Vereinfachungen in den NMR-Spektren aufgrund der C_3 -Symmetrie beider Moleküle (z. B. findet man für **13** anstelle von zwölf nur 6 Aromatenkohlenstoffe, s. Exp. Teil) lassen erkennen, daß beide Verbindungen das gleiche Grundgerüst besitzen.

Schon die gelbe Farbe des zweiten Produktes (**14**) schließt eine bi- oder tricyclische Struktur aus. IR- (1696, 1663 cm^{-1}) und ^{13}C -NMR-Spektrum ($\delta = 169.4, 216.3$) zeigen zwei Carbonylgruppen an, von denen eine wegen des enormen Tieffeldshifts *t*Bu-substituiert sein muß¹⁷⁾. Im Einklang mit einem ringgeöffneten Reaktionsprodukt ist auch das Fehlen von Absorptionen von Brücken-C-Atomen, an deren Stelle Tieffeldsignale ($\delta = 138.2\text{--}152.1$) treten. Schließlich sei noch auf die spektroskopischen Analogien mit **18** und **19** verwiesen, deren Kristallstrukturanalysen später beschrieben werden.

Auch beim dritten Isomer (**15**), das selbst im kristallinen Zustand bei Raumtemperatur langsam in **14** übergeht, bleibt die extreme Tieffeldlage einer der beiden CO-Gruppen ($\delta = 218.5$) erhalten. Die Kohlenstoffe C-2 und C-3 treten bei $\delta = 147.8$ bzw. 174.8 in Resonanz; letzterer gibt sich zusätzlich

durch Signalverbreiterung (kleine $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplung) im protonengekoppelten Spektrum zu erkennen. Vergleichbare chemische Verschiebungen findet man bei Bicyclen mit Cyclobuteneinheit, deren Doppelbindung ebenfalls ester- und *tert*-butylsubstituiert ist¹⁸⁾. Die Kohlenstoffe C-1 und C-4 treten bei $\delta = 63.6$ bzw. 87.7 in Resonanz, wobei letzterer aufgrund des zuvor beschriebenen Kopplungseffektes leicht zuzuordnen ist.

Das Auftreten zweier, markant hochfeldverschobener *t*Bu-Signale im ^1H -NMR-Spektrum von **15** bei $\delta = 0.63$ und 0.65 läßt sich so deuten, daß sich die Wasserstoffe der 4-*tert*-Butyl- und 4-Pivaloylgruppe im Anisotropiebereich der beiden Phenylkerne des Fluorenrestes befinden.



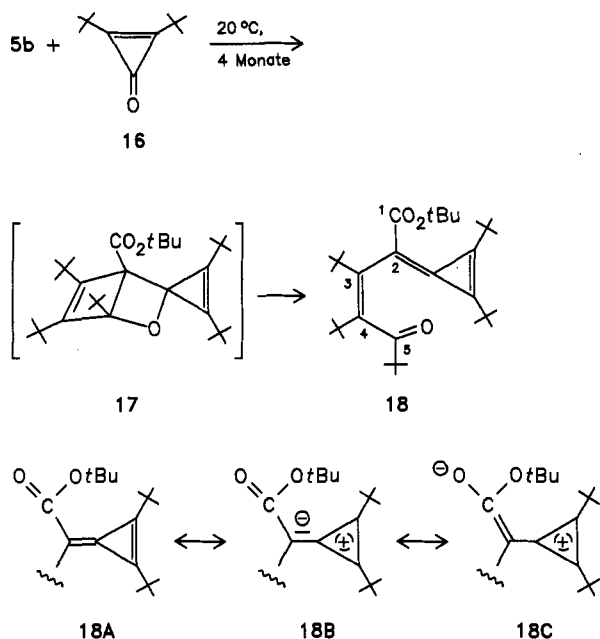
Kommt man auf den Primärschritt der photochemischen Reaktion von **5b** mit **6** bzw. **11** zurück, so können die Triplett-angeregten Ketone die Diradikale **A** und **B** bilden; wegen der zusätzlichen Stabilisierung durch die Estergruppe sollte **A** energetisch bevorzugt werden. Der nach Spinumkehr erfolgende Ringschluß zu **7** bzw. **12** (und dessen Folgeprodukten) erfolgt jetzt eindeutig am sterisch günstigen, nur estersubstituierten Vierringkohlenstoff. Daß **7** stabil ist, **12** aber schon bei Raumtemperatur zu **14** isomerisiert, beruht vermutlich darauf, daß die sterische Wechselwirkung zwischen Ester- und starrer Fluorengruppe sehr viel größer ist als die mit einem Phenylrest. Mit dieser Vorstellung harmonisiert auch die Tatsache, daß **19** zu **7** unter geeigneten Lichtbedingungen rückisomerisiert (s. später), während die durchaus denkbare Reaktion **14** → **12** gegenüber **14** → **15** überhaupt nicht zum Zuge kommt.

Thermische Reaktion von Cyclopropenon **16** mit **5b**

Im Unterschied zu den lichtangeregten Umsetzungen von **6** und **11** mit **5b** setzt sich Di-*tert*-butylcyclopropenon (**16**) – wenn auch recht langsam – bei Raumtemperatur mit dem gleichen Cyclobutadien um. Nach vier Monaten erhält man durch chromatographische und anschließende destillative Aufarbeitung eine kristalline Verbindung (28%), deren Elementaranalyse sie als 1:1-Produkt ausweist. [4 + 2]-Cycloadditionsreaktion zwischen **5b** als 1,3-Dien und **16** als Dienophil ist denkbar¹⁹⁾, doch hier aus sterischen Gründen höchst unwahrscheinlich, so daß nur die CO-Gruppe als reaktives Zentrum in Frage kommt.

Schon das Tieffeldsignal einer CO-Gruppe im ^{13}C -NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes bei $\delta = 216.5$ läßt vermuten (vgl. die Diskussion im vorangegangenen Abschnitt), daß weder ein Oxatricyclohexan gemäß **13** noch der Bicyclus **17** entstanden ist, sondern das Triafulven **18**. Für die Cycloreversion **17** → **18** sind wie im Falle der Reaktionsfolge **5b** + **11** → (**12**) → **14** sterische Gründe geltend zu machen. Fünf olefinische ^{13}C -NMR-Signale von **18** erscheinen

im Bereich von $\delta = 141.5 - 151.2$. Die noch fehlende sechste Resonanz tritt bei ungewöhnlich hohem Feld ($\delta = 89.9$) auf und ist C-2 zuzuordnen. Dies ist durchaus typisch für Triäfulvene mit akzeptorsubstituiertem *exo*-Methylenkohlenstoff²⁰⁾. Hieraus aber für das gekreuzt konjugierte Sy-



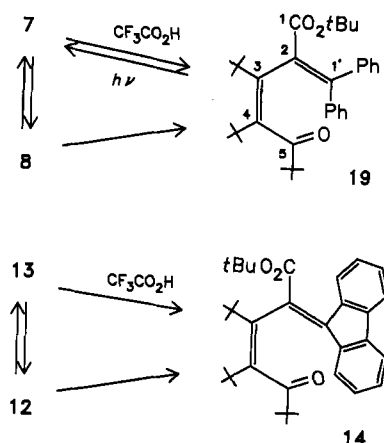
stem Betaincharakter gemäß $18A \leftrightarrow 18B \leftrightarrow 18C$ abzuleiten, ginge zu weit; die später diskutierte Kristallstrukturanalyse läßt dies auch nicht zu. Schließlich sei noch angefügt, daß die IR-Banden für 18 bei 1825 und 1520 cm^{-1} dessen Triäfulvencharakter unterstreichen²¹⁾.

Unter systematischen Aspekten sind die beiden Umsetzungen $5b + 11 \rightarrow (12) \rightarrow 14$ und $5b + 16 \rightarrow (17) \rightarrow 18$ als Carbonyl-Olefin-Metathesereaktionen²²⁾ einzustufen, deren letzter Schritt auch als Oxetanspaltung bekannt ist²³⁾. In unserem Fall handelt es sich um die intramolekulare Variante.

Säurekatalysierte Ringöffnung von Oxabicyclohexenen (7, 21a, c und d) und Oxatricyclohexanen (8 und 13)

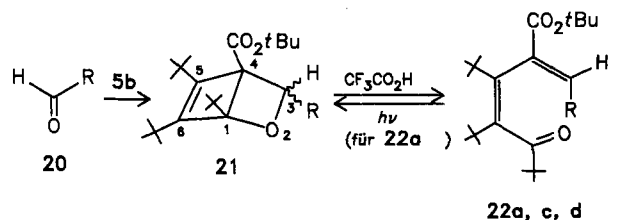
Oxetanspaltungen können, wie zuvor dargelegt wurde, thermisch²¹⁾, aber auch säurekatalysiert²³⁾ ablaufen. Für uns war es deshalb reizvoll, Oxabicyclohexene (etwa 7, 21) und auch die mit diesen isomeren Oxatricyclohexane (etwa 8, 13) im Hinblick auf ihr Verhalten gegenüber Säuren zu untersuchen. Versetzt man die Lösung von 7 in Chloroform mit einigen Tropfen Trifluoressigsäure, so läßt sich nach nur wenigen Minuten das eingangs abgehandelte Gleichgewicht $7 \rightleftharpoons 8$ ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisen. Nach einem Tag hat sich auf Kosten der beiden Isomeren nun das ring-offene Isomer 19 gebildet. Es zeigt vor allem im ¹³C-NMR-Spektrum auch die für 14 und 18 typischen Resonanzen eines *tert*-Butyl-1,3-butadienylketons (s. Exp. Teil), so daß sich eine Strukturdiskussion erübrigt. Im ¹H-NMR-Experiment läßt sich zeigen, daß 19 auch aus 8 unter gleichen Bedingungen gebildet wird (Deutung s. später). Eine Um-

kehrung der Ringöffnungsreaktion ist photochemisch möglich und führt im Sinne einer intramolekularen [2 + 2]-Cycloaddition zu 7 zurück. Ein der photochemischen Isomerisierung von 14 zu 15 analoger elektrocyclischer Ringschluß kommt hier nicht zum Zuge.



Auch der aus der Umsetzung von Fluoren-11 mit 5b unmittelbar hervorgegangene Oxatricycclus 13 läßt sich mit Trifluoressigsäure glatt zu 14 isomerisieren; das bicyclische Isomer 12 ließ sich dabei ¹H-NMR-spektroskopisch nicht erfassen.

Um die Palette der Isomerisierungsreaktionen von Oxabicyclohexenen zu $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -doppelt ungesättigten Ketonen zu erweitern und auch um die mechanistischen Vorstellungen über diesen Prozeß zu festigen, haben wir weitere Modellsubstanzen synthetisiert. So entstehen die Bicyclen 21a–d bei der Umsetzung von 5b mit den Benzaldehyden 20a und b sowie den Acrylaldehyden 20c und d. Die Konstitution von Aldehydaddukten (21, R = Me, CCl₃, Ph) ist bereits an anderer Stelle bewiesen^{13,14)}. Analytische und spektroskopische Daten von 21a–d belegen diese Vorstellung. Daß im Falle von 20c und d die Cycloaddition an der C/O- und nicht an der C/C-Doppelbindung erfolgt, ergibt sich schon aus dem Fehlen von Aldehydprotonen im ¹H-NMR-Spektrum von 21c und d.

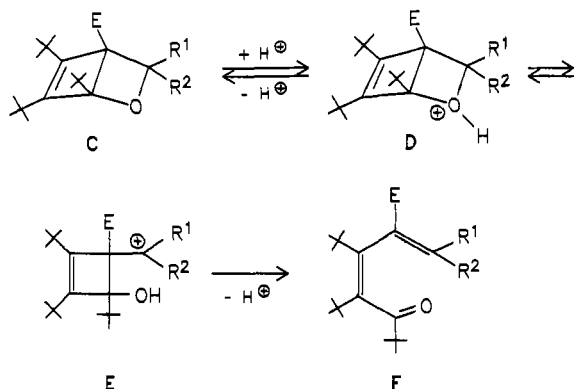


20, 21, 22	a	b	c	d
R	C ₆ H ₄ OMe - (4)	C ₆ H ₄ NO ₂ - (4)	H H Me	H H Ph

Interessanterweise sind die aus Acetaldehyd, Trichloracetaldehyd, Benzaldehyd und *p*-Nitrobenzaldehyd erhaltenen Oxabicyclohexene (21, R = Me, CCl₃, Ph und 21b) gegenüber Trifluoressigsäure in Chloroform bei Raumtem-

peratur stabil. Im Gegensatz dazu beobachtet man im Falle von **21a, c** und **d** unter gleichen Bedingungen die Bildung der doppelt ungesättigten Ketone **22a, c** und **d** (ca. 80%). Für **22a** konnte auch die photochemische Rückreaktion zu **21a** sowohl in Lösung als auch im festen Zustand realisiert werden. Alle ringoffenen Isomere (**22a, c** und **d**) erfüllen die NMR-spektroskopischen Erwartungen (s. Exp. Teil); für **22a** schließlich wurde zusätzlich noch eine Kristallstrukturanalyse angefertigt (s. später).

Von der mechanistischen Interpretation der säurekatalysierten Isomerisierungsreaktion wird Antwort auf die Frage erwartet, warum z. B. **21a, c** und **d** mit Trifluoressigsäure in Chloroform glatte Reaktion zu **22a, c** und **d** eingehen, während **21b** und analoge Verbindungen mit $R = \text{Me}$, CCl_3 und Ph unter diesen Bedingungen stabil sind. Eine Schlüsselfunktion kommt hierbei kationischen Intermediaten gemäß **E** zu, die über ein vorgelagertes Protonierungs-/Deprotonierungsgleichgewicht ($\text{C} \rightleftharpoons \text{D}$) gebildet werden. Ist zumindest R^1 ein Rest, der das Ladungszentrum in **E** stabilisiert, wie 4-Methoxyphenyl oder Vinyl, so profitiert die Ringöffnung im thermodynamischen Sinne und kann zu **F** ablaufen. Hat dagegen R^1 Akzeptoreigenschaften, wie im Falle von Trichlormethyl oder 4-Nitrophenyl, so kommt es erst gar nicht zur Bildung von **E**. Selbst eine Methyl- oder eine Phenylgruppe sind offenbar nicht in der Lage, die zur Ringöffnungsreaktion erforderliche energetische Absenkung von **E** zu realisieren. Stellen dagegen beide Reste R^1 und R^2 Phenylsubstituenten dar wie bei **7**, so wird die energetische Barriere überwunden, wie die Bildung von **19** zeigt.



Daß auch das Oxatricyclohexan **8** die säurekatalysierte Isomerisierung eingeht ($\rightarrow \text{19}$) ist verständlich, da es mit **7** im Gleichgewicht steht, dessen Etablierung auch in Deuteriochloroform/Trifluoressigsäure (^1H -NMR-spektroskopisch) der Ringöffnung vorgeschaltet ist. Zwar ist es uns nicht gelungen, für das Fluorenderivat **13** ein Gleichgewicht mit **12** unmittelbar nachzuweisen, doch darf man auch hier davon ausgehen, daß der Bicyclus nach dem allgemeinen Schema zu **14** isomerisiert.

Kristallstrukturanalyse von **18** und **22a**

Konstitution und Struktur von **18** und **22a** gehen aus den Abbildungen 1 und 2 hervor; die Bindungslängen beider 1,3-Butadienylketone sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

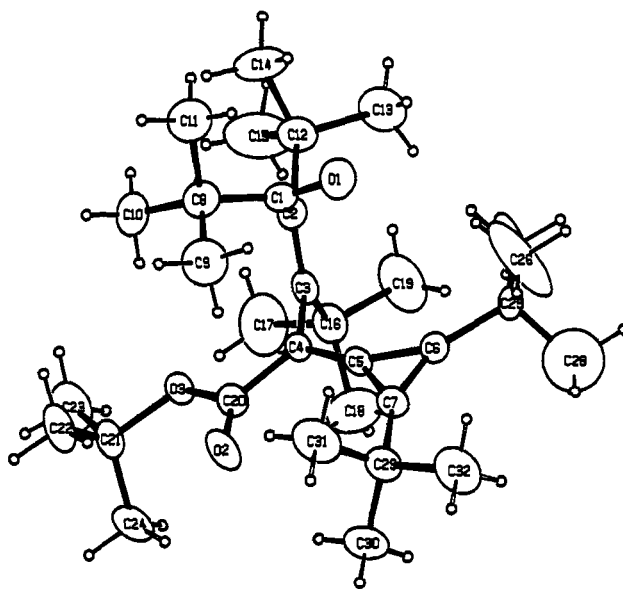


Abb. 1. ORTEP-Plot von **18**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer 33proz. Wahrscheinlichkeit

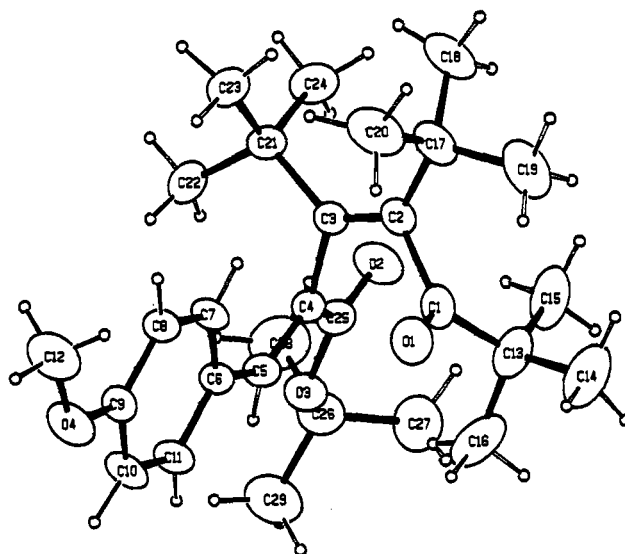


Abb. 2. ORTEP-Plot von **22a**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer 33proz. Wahrscheinlichkeit

Aus Abb. 1 und 2 ist zu erkennen, daß das 1-Oxa-1,3,5-triensystem sowohl von **18** als auch von **22a** nicht planar ist, sondern daß die einzelnen Doppelbindungen jeweils gestaffelt zueinander angeordnet sind. Dadurch wird es den *tert*-Butylgruppen ermöglicht, ebenfalls eine gestaffelte Anordnung mit minimaler gegenseitiger sterischer Hinderung einzunehmen. Vergleicht man die Absolutwerte der Torsionswinkel in **18** und **22a** (s. Tab. 3), so stellt man eine gute wechselseitige Übereinstimmung fest. Die allein die Keton-Olefin-Kette wiedergebenden ORTEP-Zeichnungen (s. Abb. 3) lassen unschwer die geometrischen Gemeinsamkeiten mit den isomeren Oxabicyclohexenen erkennen. Geht

Tab. 1. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **18** (Standardabweichungen in Klammern)

Bindungslängen											
O1	C1	1.23(1)	C5	C6	1.43(1)	C16	C18	1.55(2)			
O2	C20	1.20(1)	C5	C7	1.42(1)	C16	C19	1.54(2)			
O3	C20	1.35(1)	C6	C7	1.32(1)	C21	C22	1.50(2)			
O3	C21	1.49(1)	C6	C25	1.51(1)	C21	C23	1.52(2)			
C1	C2	1.49(1)	C7	C29	1.49(1)	C21	C24	1.51(2)			
C1	C8	1.56(1)	C8	C9	1.54(2)	C25	C26	1.46(2)			
C2	C3	1.33(1)	C8	C10	1.53(2)	C25	C27	1.48(2)			
C2	C12	1.57(1)	C8	C11	1.54(2)	C25	C28	1.46(2)			
C3	C4	1.51(1)	C12	C13	1.52(2)	C29	C30	1.53(2)			
C3	C16	1.53(1)	C12	C14	1.59(2)	C29	C31	1.52(2)			
C4	C5	1.34(1)	C12	C15	1.50(2)	C29	C32	1.54(2)			
C4	C20	1.46(1)	C16	C17	1.56(2)						

Bindungswinkel											
C20	O3	C21	120.1(7)	C6	C7	C29	150.0(9)	O3	C20	C4	110.9(7)
O1	C1	C2	118.3(9)	C1	C8	C9	109.0(9)	O3	C21	C22	110.2(9)
O1	C1	C8	115.9(9)	C1	C8	C10	112.4(9)	O3	C21	C23	101.4(8)
C2	C1	C8	125.8(8)	C1	C8	C11	108.8(9)	O3	C21	C24	110.3(8)
C1	C2	C3	116.8(8)	C9	C8	C10	110.4(9)	C22	C21	C23	111.1(9)
C1	C2	C12	110.8(8)	C9	C8	C11	105. (1)	C22	C21	C24	114. (1)
C3	C2	C12	131.9(9)	C10	C8	C11	110.5(9)	C23	C21	C24	109. (1)
C2	C3	C4	115.4(8)	C2	C12	C13	110.7(9)	C6	C25	C26	110. (1)
C2	C3	C16	130.9(9)	C2	C12	C14	110. (1)	C6	C25	C27	111.2(9)
C4	C3	C16	113.7(8)	C2	C12	C15	115. (1)	C6	C25	C28	108. (1)
C3	C4	C5	121.4(7)	C13	C12	C14	103. (1)	C26	C25	C27	109. (1)
C3	C4	C20	123.1(7)	C13	C12	C15	109. (1)	C26	C25	C28	110. (1)
C5	C4	C20	114.9(8)	C14	C12	C15	108. (1)	C27	C25	C28	108. (1)
C4	C5	C6	152.9(9)	C3	C16	C17	114.4(9)	C7	C29	C30	109.0(9)
C4	C5	C7	151.9(8)	C3	C16	C18	111.2(9)	C7	C29	C31	108.2(8)
O6	C5	C7	65.1(6)	C17	C16	C19	112.5(9)	C7	C29	C32	110.4(9)
C5	C6	C7	62.1(6)	C17	C16	C18	104. (1)	C30	C29	C31	110.4(9)
C5	C6	C25	150.5(9)	C18	C16	C19	109. (1)	C30	C29	C32	111.1(9)
C7	C6	C25	147.4(9)	C2	C16	C19	105. (1)	C31	C29	C32	108. (1)
C5	C7	C6	62.8(6)	O2	C20	O3	122.5(8)				
C5	C7	C29	147.3(8)	O2	C20	C4	126.6(8)				

Tab. 2. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **22a** (Standardabweichungen in Klammern)

Bindungslängen:											
O1 C1	1.208(4)	C3 C21	1.581(5)	C13 C15	1.515(6)						
O2 C25	1.196(4)	C4 C5	1.342(4)	C13 C16	1.527(7)						
O3 C25	1.344(4)	C4 C25	1.495(5)	C17 C18	1.526(6)						
C3 C26	1.480(4)	C5 C6	1.458(4)	C17 C19	1.541(7)						
O4 C9	1.364(4)	C6 C7	1.377(5)	C17 C20	1.549(6)						
O4 C12	1.407(6)	C6 C11	1.396(4)	C21 C22	1.535(5)						
C1 C2	1.532(5)	C7 C8	1.380(5)	C21 C23	1.537(6)						
C1 C13	1.559(6)	C8 C9	1.370(4)	C21 C24	1.542(5)						
C2 C3	1.347(5)	C9 C10	1.382(5)	C26 C27	1.499(6)						
C2 C17	1.563(5)	C10 C11	1.361(5)	C26 C28	1.511(7)						
C3 C4	1.512(4)	C13 C14	1.553(7)	C26 C29	1.506(6)						

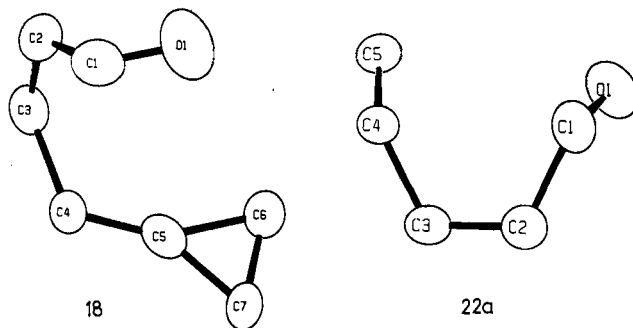
Bindungswinkel:											
C25 O3 C26	121.3(2)	C7 C6 C11	116.1(3)	C18 C17 C19	109.4(3)						
C9 O4 C12	118.2(3)	C6 C7 C8	122.5(3)	C18 C17 C20	111.5(4)						
O1 C1 C2	117.5(3)	C7 C8 C9	119.7(3)	C19 C17 C20	105.9(4)						
O1 C1 C13	118.2(4)	O4 C9 C8	125.1(3)	C3 C21 C22	110.8(3)						
C2 C1 C13	124.1(3)	O4 C9 C10	115.4(3)	C3 C21 C23	113.1(3)						
C1 C2 C3	116.7(3)	C8 C9 C10	119.5(3)	C3 C21 C24	111.2(3)						
C1 C2 C17	110.4(3)	C9 C10 C11	119.9(3)	C22 C21 C23	104.1(3)						
C3 C2 C17	131.9(3)	C6 C11 C10	122.4(3)	C22 C21 C24	107.1(3)						
C2 C3 C4	116.4(3)	C1 C13 C14	108.2(4)	C23 C21 C24	110.1(3)						
C2 C3 C21	132.0(3)	C1 C13 C15	113.8(4)	O2 C25 O3	124.0(3)						
C4 C3 C21	111.6(3)	C1 C13 C16	107.9(3)	O2 C25 C4	123.6(3)						
C3 C4 C5	126.0(3)	C14 C13 C15	109.3(3)	O3 C25 C4	112.4(2)						
C3 C4 C25	114.8(2)	C14 C13 C16	106.7(4)	O3 C26 C27	110.2(3)						
C5 C4 C25	119.0(3)	C15 C13 C16	110.6(4)	O3 C26 C28	109.1(4)						
C4 C5 C6	133.6(3)	C2 C17 C18	113.9(3)	O3 C26 C29	101.8(3)						
C5 C6 C7	126.8(3)	C2 C17 C19	110.7(4)	C27 C26 C28	112.6(3)						
C5 C6 C11	117.1(3)	C2 C17 C20	109.6(3)	C27 C26 C29	111.8(4)						
				C28 C26 C29	110.8(3)						

man davon aus, daß sich die konformativen Verhältnisse in Lösung nicht grundsätzlich ändern; so ist die photochemische Rückisomerisierung **22a** → **21a** (und natürlich auch

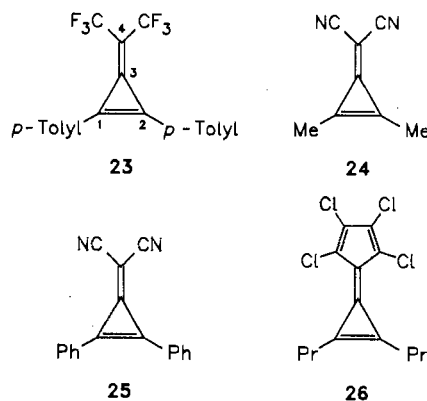
die von **19** zu **7**) sehr einleuchtend. Da sich die an der Oxetanbildung beteiligten Doppelbindungen O1–C1 und C4–C5 in einer für die intramolekulare [2 + 2]-Cycloaddition günstigen Anordnung befinden, ist die Reaktion insgesamt nur mit einer vergleichsweise geringen Änderung der Molekülgeometrie verbunden. Daß die entsprechende Reaktion von **18** unterbleibt, mag darauf beruhen, daß der Oxabicyclus **17** aufgrund der zusätzlichen voluminösen Reste im Cyclopropenteil reichlich instabil ist (die Umsetzung **5b** + **16** führt ja auch ohne Isolierung von **17** zu **18**).

Tab. 3. Ausgewählte Torsionswinkel [°] von **18** und **22a**

18		22a	
O1 -C1-C2-C3	93.8	O1 -C1-C2-C3	-95.8
C2 -C3-C4-C5	-83.2	C2 -C3-C4-C5	79.6
C8 -C1-C2-C12	98.3	C13-C1-C2-C17	-101.4
C16-C3-C4-C20	-76.2	C21-C3-C4-C25	75.0
C12-C2-C3-C16	-0.4	C17-C2-C3-C21	5.9

Abb. 3. ORTEP-Zeichnungen der Keton-Olefin-Ketten von **18** und **22a**

Betrachtet man die Dreiringeinheit in **18**, so fordert diese zum strukturanalytischen Vergleich mit Triäfulvenen, aber auch mit Cyclopropenylumsalzen heraus (vgl. hierzu die Grenzformeln **18A–C**). Kristallstrukturanalysen sind einerseits für die Methylencyclopropene **23–26**^{24–27} und andererseits etwa für Triphenylcyclopropenylum-²⁸ und Tris(dimethylamino)cyclopropenylum-perchlorat²⁹ bekannt. In letzteren betragen die mittleren Bindungslängen



des Dreiringes 1.373 bzw. 1.363 Å. Vergleicht man diese mit denen von **23**–**26** (s. Tab. 4), so ist zumindest eine leichte Annäherung an die entsprechenden Bindungsabstände der Salze zu vermerken; die Triäfulvene **23**–**26** besitzen also partiellen Betaincharakter.

Tab. 4. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Triäfulvene **18** und **23**–**26**^{a)}

Bindungslängen und -winkel	18	23	24	25	26
C1–C2	1.32	1.342	1.327	1.344	1.320
C1–C3 ^{b)}	1.43				
C2–C3	1.42	1.417	1.393	1.398	1.390
C3–C4	1.34	1.357	1.367	1.367	1.370
C3–C1–C2	62.1	61.7	61.6	61.3	61.7
C1–C2–C3 ^{b)}	62.8				
C1–C3–C2	55.1	55.5	56.9	57.5	56.7

^{a)} Numerierung der Kohlenstoffe wie in **23**. — ^{b)} Im Falle von **23**–**26** sind gemittelte Werte angegeben.

Zieht man die Fulveinheit von **18** zum Vergleich heran, so werden doch markante Unterschiede sichtbar, was vorzugsweise für die Atomabstände im Dreiring gilt. Den mehr oder minder ausgeprägten Einfachbindungen C5–C7 und C5–C6 (in Tab. 4 zu Vergleichszwecken als C1–C3 bzw. C2–C3 bezeichnet) mit 1.42(1) bzw. 1.43(1) Å (s. Abb. 1 und Tab. 1) steht die Doppelbindung C6–C7 (in Tab. 4 C1–C2) mit 1.32 Å gegenüber. Auffällig ist auch die vergleichsweise kurze exocyclische C/C-Doppelbindung von **18** [C4–C5 (in Tab. 4 C3–C4): 1.34(1) Å]. Im Hinblick auf die doch recht deutlichen Unterschiede der C/C-Bindungslängen im Dreiring von **18** ist davon auszugehen, daß Grenzformeln mit Cyclopropenylioncharakter (**18B**, **C**) zumindest im kristallinen Zustand nur wenig Anteil an den Bindungsverhältnissen haben (vgl. hierzu die ¹³C-NMR-Diskussion von **18**). Dies zeigt sich auch bei der Betrachtung der Bindungslängen der Ester-CO-Gruppe [C20–O2: 1.20(1) Å] und von C4–C20 [1.46(1) Å]; beide Werte sind im Rahmen ihrer Standardabweichungen für konjugierte Ester durchaus üblich, d. h. daß die gemäß Grenzformel **18C** zu erwartende Verkürzung der C4–C20-Einfach- und die Bindungsdehnung der CO-Doppelbindung nicht zu beobachten sind. Die Differenz der Bindungslängen von C4–C20 [1.46(1) Å] und C3–C4 [1.51(1) Å] rührt daher, daß letztere nicht in ein planares konjugiertes System eingebaut ist (Torsionswinkel C2–C3–C4–C5: –83.2°, zum Vergleich: C5–C4–C20–O2: 8.1°).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung. — Frau M. Alester danken wir für die Durchführung der Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Mettler FP 61 (Aufheizgeschwindigkeit 3 °C/min). — Elementaranalysen: Perkin-Elmer Analyser 240. — IR-Spektren: Beckman IR 20A. — UV-Spektren: Zeiss CMR 10. — ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 360, Varian EM 390, Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als interner Standard). — ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als interner Standard). — Photolysen: Bestrahlungsapparatur nach Schenk³⁰⁾ (Pyrexglas) mit der Quecksilberhochdrucklampe Philips HPK 125 W. — Säulenchromatographie: Kieselgel Macherey und Nagel 0.05–0.2 mm; die Trennungen wurden auf DC-Fertigfolien Polygram Sil G/UV₂₅₄ mit den für die Säulenchromatographie verwendeten Fließmitteln verfolgt. — Alle Umsetzungen mit dem Cyclobutadien **5b** werden in ausgeheizten Apparaturen unter Argon ausgeführt. Die Lösungsmittel werden nach üblichen Methoden entwässert und unter Argon destilliert.

Photochemische Cycloaddition von **6** und **11** an **5b**

1,5,6-Tri-tert-butyl-3,3-diphenyl-2-oxabicyclo[2.2.0]hex-5-en-4-carbonsäure-tert-butylester (**7**)

a) Durch Benzophenon-sensibilisierte Photolyse von **1b**: Die Lösung von 0.65 g (1.86 mmol) **1b**⁴⁾ und 0.68 g (3.73 mmol) **6** in 45 ml Pentan wird 18 h bei Raumtemp. bestrahlt, wobei sich ein farbloser Niederschlag abscheidet. Durch Filtrieren erhält man 0.35 g (51%) Benzpinakon vom Schmp. 222 °C; Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit authent. Probe³¹⁾. Die Mutterlauge enthält neben nicht identifizierten Produkten die Acetylene **3** und **4b** sowie **7** im Verhältnis 70:20 (¹H-NMR-spektroskopisch). Nach Eindampfen bei 20 °C/12 Torr verbleibt ein Öl, aus dem man mit 2 ml Petrolether (30–75 °C)/Ether (4:1) bei –5 °C 70 mg (7%) **7** als farblose Kristalle vom Schmp. 175–177 °C erhält. — IR (KBr): 1718 cm^{–1} (CO). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.87, 1.15, 1.31 (jeweils s, jeweils 9H, tBu), 1.44 (s, 9H, tBu-Ester), 7.1–8.2 (m, 10H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 28.1 (2C), 31.3, 32.3 [C(CH₃)₃], 33.4, 34.0, 35.0 [C(CH₃)₃], 67.6 (C-4), 82.1 [OC(CH₃)₃], 87.5, 94.3 (C-1/C-3), 126.3, 126.5, 126.8, 127.1, 127.7, 129.4, 144.9, 147.8 (Aromaten-C), 154.2, 156.2 (C-5/C-6), 171.5 (CO). — MS (18 eV): m/z (%) = 502 (1, M⁺), 389 (14, M – C₄H₉, – C₄H₈), 320 (23, M – Ph₂CO), 264 (35, M – Ph₂CO, – C₄H₈), 249 (18, M – Ph₂CO, – C₄H₈, – CH₃), 208 (100, M – Ph₂CO, – 2C₄H₈), 193 (12, M – Ph₂CO, – 2C₄H₈, – CH₃), 182 (Ph₂CO), 152 (41, M – Ph₂CO, – 3C₄H₈), 105 (21, PhCO), 57 (29, C₄H₉), 56 (23, C₄H₈).

C₃₄H₄₆O₃ (502.7) Ber. C 81.23 H 9.22 Gef. C 81.3 H 9.02

Erneutes Eindampfen des Filtrates bei 20 °C/12 Torr und Chromatographie des Rückstandes an 80 g Kieselgel mit 200 ml Hexan/Ether (6:1) liefert 0.21 g (61%) **4b** als farblose Kristalle vom Schmp. 48 °C; Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit authentischer Probe⁴⁾. Das Acetylen **3** geht beim Eindampfen verloren.

b) Durch Cycloaddition von Benzophenon (**6**) an **5b**: Die Lösung von 0.60 g (1.87 mmol) **5b**³²⁾ und 0.68 g (3.73 mmol) **6** in 45 ml Pentan wird 18 h bei Raumtemp. bestrahlt (keine Alkinbildung, ¹H-NMR-spektroskopisch), wobei man – wie unter a) beschrieben – 0.30 g (44%) Benzpinakon und 0.19 g (20%) **7** erhält; jeweils Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit authentischen Proben.

1,2,6-Tri-tert-butyl-4,4-diphenyl-3-oxatricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-5-carbonsäure-tert-butylester (**8**): Gibt man zur Lösung von 100 mg (0.20 mmol) **7** in 2 ml Chloroform bei Raumtemp. 2 ml Acetonitril, das einige Tropfen 3 N HCl enthält, so kristallisieren nach wenigen min 50 mg **8** aus. Aus der Mutterlauge erhält man nach Zugabe von etwas Acetonitril und Kühlen bei –4 °C weitere 20 mg **8**. Gesamtausbe. 70 mg (70%) **8** als farblose Kristalle vom Zers.-P.

193–195 °C. Dampft man das Reaktionsgemisch bei 25 °C/12 Torr zur Trockne ein – anstatt es wie zuvor beschrieben aufzuarbeiten – so verbleibt ein kristalliner Rückstand aus **7** und **8** im Verhältnis 20:80 (¹H-NMR-spektroskopisch). – IR (KBr): 1712 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.15 (s, 18H, tBu), 1.37 (s, 9H, tBu), 1.48 (s, 9H, tBu-Ester), 7.1–7.7 (m, 10H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 31.3 (2C), 32.0 [C(CH₃)₃], 28.0, 30.4, 33.5 (2C) [C(CH₃)₃], 48.4 (2C, C-1/C-6), 59.6 (C-5), 82.0, 82.8, 87.2 [C-2, C-4, OC(CH₃)₃], 126.9, 127.2, 129.9, 145.1 (Aromaten-C), 168.3 (CO). – MS (18 eV): m/z (%) = 502 (2, M⁺), 401 (59, M – C₄H₉ – CO₂), 390 (54, M – 2C₄H₉), 389 (100, M – C₄H₉ – C₄H₉), 361 (26, M – C₄H₉ – C₄H₉ – CO), 344 (43, M – 2C₄H₉ – CO₂), 287 (37, M – 3C₄H₉ – CO₂), 267 (17, M – 2C₄H₉ – C₆H₅ – CO₂), 208 (40, M – Ph₂CO – 2C₄H₉), 182 (51, Ph₂CO), 152 (25, M – Ph₂CO – 3C₄H₉), 105 (47, PhCO), 57 (95, C₄H₉), 56 (18, C₄H₈).

C₃₄H₄₆O₃ (502.7) Ber. C 81.23 H 9.22 Gef. C 81.3 H 9.15

Photochemische Umsetzung von 5b mit Fluorenol (11): Die Lösung von 1.0 g (3.12 mmol) **5b**³²⁾ und 560 mg (3.12 mmol) **11** in 45 ml Pentan wird 18 h bei Raumtemp. bestrahlt. Anschließend wird das Lösungsmittel bei 25 °C/15 Torr entfernt, das verbleibende orange Öl in 3 ml Petrolether (30–75 °C) aufgenommen und die Lösung auf –30 °C gekühlt, wobei nicht umgesetztes **11** auskristallisiert. Nach Abfiltrieren wird die Mutterlauge erneut auf –30 °C gekühlt, wobei man ein Kristallgemisch eines gelben und zweier farbloser Kristalltypen erhält, die durch Aussortieren mit einer Pinzette voneinander getrennt werden.

1',2',6'-Tri-tert-butylspiro[fluoren-9,4'-[3]oxatricyclo[3.1.0.0^{2,6}]-hexan]-5'-carbonsäure-tert-butylester (13): Ausb. 70 mg (4%) farblose, rautenförmige Kristalle vom Schmp. 99 °C. – IR (KBr): 1740 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.91, 1.41 (breit) (jeweils s, jeweils 9H, tBu), 1.44 (s, 18H, tBu und tBu-Ester), 7.1–7.7 (m, 8H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 25.8 (2C), 31.2 [C(CH₃)₃], 26.5, 29.7, 33.3 (2C) [C(CH₃)₃], 46.6 (2C) (C-1'/C-6'), 56.8 (C-5'), 80.0 [OC(CH₃)₃], 84.0 (C-4'), 89.6 (C-2'), 118.8, 123.3, 125.7, 127.5, 141.4, 147.4 (Aromaten-C), 166.3 (CO).

C₃₃H₄₄O₃ (500.7) Ber. C 81.56 H 8.86 Gef. C 80.5 H 8.76

3,4-Di-tert-butyl-2-(9-fluorenyliden)-6,6-dimethyl-5-oxo-3-heptensäure-tert-butylester (14): Ausb. 50 mg (3%) gelbe Kristalle vom Schmp. 172 °C. – IR (KBr): 1696, 1663 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.18, 1.42, 1.47 (jeweils s, jeweils 9H, tBu), 1.58 (s, 9H, tBu-Ester), 7.1–8.2 (m, 8H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 27.9, 29.1, 32.2, 33.9 [C(CH₃)₃], 35.5, 37.7, 44.3 [C(CH₃)₃], 82.8 [OC(CH₃)₃], 119.0, 119.2, 125.6, 126.1, 127.4, 128.1, 129.0, 129.4 (Aromaten-C, H-substituiert), 137.2, 137.3, 138.2, 139.8, 140.5, 141.5, 143.6 (Aromaten-C, C-2, C-4), 152.1 (C-3), 169.4 (CO-Ester), 216.3 (CO-Keton). – MS (70 eV): m/z (%) = 500 (26, M⁺), 444 (58, M – C₄H₉), 399 (100, M – CO₂ – C₄H₉), 388 (81, M – 2C₄H₉), 387 (66, M – C₄H₈ – C₄H₉), 369 (42), 359 (41), 331 (22), 314 (21), 303 (28), 285 (43), 257 (19), 165 [19, C₁₃H₉ (Fluorenyl-Kation)], 57 (59, C₄H₉), 41 (28, C₃H₃). – UV (Hexan): λ_{max} (lg ε) = 322 nm (3.94), 265 (4.31), 255 (4.62), 247 (4.36).

C₃₄H₄₄O₃ (500.7) Ber. C 81.56 H 8.86 Gef. C 81.4 H 8.74

3,4-Di-tert-butyl-4-pivaloylspiro[2-cyclobuten-1,9'-fluoren]-2-carbonsäure-tert-butylester (15): Ausb. 120 mg (8%) farblose, quaderförmige Kristalle vom Schmp. 103 °C (Isomerisierung zu **14**). Auch bei Raumtemp. findet langsame Isomerisierung **15** → **14** (Gelbfärbung) statt. – IR (KBr): 1700, 1666 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.63, 0.65, 1.29 (breit) (jeweils s, jeweils 9H, tBu), 1.60 (s, 9H, tBu-Ester), 7.0–8.0 (m, 8H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 26.9, 29.9, 30.1, 31.1 [C(CH₃)₃], 32.5, 34.9, 36.2, 36.5,

44.3 [C(CH₃)₃, teils aufgespalten], 63.6 (C-1), 79.4 [OC(CH₃)₃], 87.7 (C-4), 118.9, 120.0, 125.6, 126.0, 127.1, 127.6, 127.8, 130.0 (Aromaten-C, H-substituiert), 135.6, 142.3, 143.2, 145.7, 147.8 (Aromaten-C, C-2), 161.1 (CO-Ester), 174.8 (C-3), 218.5 (CO-Keton).

C₃₄H₄₄O₃ (500.7) Ber. C 81.56 H 8.86 Gef. C 81.5 H 8.74

Photochemische Isomerisierung von 14 zu 15: Bestrahlt man die Lösung von 10 mg (0.020 mmol) **14** in 0.3 ml CDCl₃ in einem NMR-Rohr (Ø = 5 mm) 30 min bei Raumtemp., so erfolgt quantitative Isomerisierung zu **15**. Die Identifizierung erfolgt ¹H-NMR-spektroskopisch durch Peakerrhöhung mit einer authentischen Probe.

Thermische Isomerisierung von 15 zu 14: Beläßt man die Lösung von 10 mg (0.020 mmol) **15** in 0.3 ml CDCl₃ in einem NMR-Rohr (Ø = 5 mm) 6 h bei Raumtemp., so erfolgt quantitative Isomerisierung zu **14**. Die Identifizierung erfolgt ¹H-NMR-spektroskopisch durch Peakerrhöhung mit einer authentischen Probe.

Thermische Cycloaddition von 16 und 20a–d an 5b

3,4-Di-tert-butyl-2-(di-tert-butylcyclopropenyliden)-6,6-dimethyl-5-oxo-3-heptensäure-tert-butylester (18): Zu der Lösung von 0.70 g (2.18 mmol) **5b**³²⁾ in 5 ml Pentan gibt man 0.36 g (2.18 mmol) **16**³³⁾ und rührt 4 Monate bei Raumtemp., wobei sich die braune Reaktionslösung langsam entfärbt. Man entfernt das Lösungsmittel bei 25 °C/15 Torr, chromatographiert den öligen Rückstand an 30 g Kieselgel (Säule 90 × 1 cm) mit 200 ml Hexan/Ether (4:1) und destilliert das blaßgelbe, nicht völlig analysenreine Öl im Kugelrohr bei 150 °C (Ofentemp.)/2 · 10⁻⁴ mbar. Ausb. 0.30 g (28%) **18** als Öl, das nach Anreiben vollständig kristallisiert, farblose Kristalle vom Schmp. 124 °C. – IR (Film): 1825 cm⁻¹, 1665, 1520 (CO/C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.15, 1.29, 1.30, 1.33, 1.36 (jeweils s, jeweils 9H, tBu), 1.52 (s, 9H, tBu-Ester). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 28.7, 29.5, 29.7, 30.3, 33.4, 34.4 [C(CH₃)₃], 30.5, 32.6, 34.8, 37.5, 43.9 [C(CH₃)₃], 78.5 [OC(CH₃)₃], 89.9 (C-2), 141.5, 143.1, 149.5, 151.1, 151.2 (Cyclopropenyl-C, C-3, C-4), 169.6 (CO-Ester), 216.5 (CO-Keton). – UV (Hexan): λ_{max} (lg ε) = 266 nm (4.18).

C₃₂H₅₄O₃ (486.8) Ber. C 78.96 H 11.18 Gef. C 78.7 H 11.20

1,5,6-Tri-tert-butyl-3-(4-methoxyphenyl)-2-oxabicyclo[2.2.0]hex-5-en-4-carbonsäure-tert-butylester (21a): Zu der Lösung von 0.64 g (2.00 mmol) **5b**³²⁾ in 5 ml Pentan gibt man unter Rühren bei Raumtemp. portionsweise 0.27 g (2.00 mmol) **20a**³⁴⁾ und dampft nach 1 h (weitgehende Entfärbung) bei 25 °C/15 Torr ein, wobei ein gelbes Öl verbleibt. Bei 80–100 °C/5 · 10⁻⁴ mbar wird nicht umgesetztes **20a** entfernt und der Rückstand in 2 ml Petrolether (30–75 °C) 4 d bei –30 °C belassen, wobei man 0.42 g (46%) **21a** als farblose Kristalle vom Schmp. 100 °C erhält. – IR (KBr): 1705 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.74, 1.19, 1.36 (jeweils s, jeweils 9H, tBu), 1.54 (s, 9H, tBu-Ester), 3.79 (s, 3H, OMe), 5.91 (s, 1H, 3-H), 6.83, 7.34 (jeweils d, ³J_{H,H} = 9 Hz, jeweils 2H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 26.8, 27.9, 31.1, 32.2 [C(CH₃)₃], 33.5, 33.6, 35.5 [C(CH₃)₃], 55.3 (OMe), 62.5 (C-4), 77.1 (d, ¹J_{C,H} = 156 Hz, C-3), 81.5 [OC(CH₃)₃], 96.1 (C-1), 113.4, 127.8, 133.6, 159.5 (Aromaten-C), 150.5, 154.3 (C-5/C-6), 172.9 (CO).

C₂₉H₅₄O₄ (456.7) Ber. C 76.27 H 9.71 Gef. C 76.3 H 9.66

1,5,6-Tri-tert-butyl-3-(4-nitrophenyl)-2-oxabicyclo[2.2.0]hex-5-en-4-carbonsäure-tert-butylester (21b): Zu der Lösung von 0.64 g (2.00 mmol) **5b**³²⁾ in 5 ml Pentan gibt man unter Rühren bei Raumtemp. portionsweise 0.30 g (2.00 mmol) **20b**³⁴⁾, filtriert nach 5 min nicht umgesetzten Aldehyd ab und dampft (weitgehende Entfärbung) bei 25 °C/15 Torr ein. Der gelbe ölige Rückstand wird in 2 ml Petrolether (30–75 °C) 5–10 h bei –30 °C belassen, wobei man 0.35 g (37%) **21b** als beige Kristalle vom Schmp. 165 °C erhält. – IR (KBr): 1703 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.71, 1.20,

1.37 (jeweils s, jeweils 9H, *t*Bu), 1.56 (s, 9H, *t*Bu-Ester), 6.03 (s, 1H, 3-H), 7.61, 8.22 (jeweils d, $^3J_{\text{H,H}} = 9$ Hz, jeweils 2H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 26.6, 27.9, 30.9, 32.0$ [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 33.4, 33.6, 35.4 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 62.7 (C-4), 76.4 (d, $^1J_{\text{C,H}} = 156$ Hz, C-3), 82.1 [$\text{OC}(\text{CH}_3)_3$], 96.7 (C-1), 123.0, 127.1, 147.3, 149.1 (Aromaten-C), 149.9, 155.4 (C-5/C-6), 172.0 (CO).

$\text{C}_{28}\text{H}_{41}\text{NO}_5$ (471.6) Ber. C 71.31 H 8.76 N 2.97
Gef. C 71.2 H 8.64 N 3.0

1,5,6-Tri-*tert*-butyl-3-(1-propenyl)-2-oxabicyclo[2.2.0]hex-5-en-4-carbonsäure-*tert*-butylester (21c): Zu der Lösung von 0.64 g (2.00 mmol) **5b**³²⁾ in 5 ml Benzol gibt man unter Rühren bei Raumtemp. 0.14 g (2.00 mmol) **20c**³⁴⁾ und dampft nach 50 min bei 25°C/15 Torr ein. Chromatographie des Rückstandes an 125 g Kieselgel (Säule 140 × 1.6 cm) mit 600 ml Petrolether (30–75°C)/Ether (10:1) liefert 0.59 g (76%) **21c** als blaßgelbes Öl. — IR (Film): 1710 cm^{-1} (CO). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.12, 1.19, 1.31$ (jeweils s, jeweils 9H, *t*Bu), 1.49 (s, 9H, *t*Bu-Ester), 1.70 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6$ Hz, 3H, Me), 5.1–5.9 (m, 3H, 3-H/Olefin-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 17.7$ (q, $^1J_{\text{C,H}} = 125$ Hz, CH_3), 26.9, 27.9, 31.7, 32.5 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 33.7, 33.9, 35.7 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 61.4 (C-4), 77.2 (d, $^1J_{\text{C,H}} = 156$ Hz, C-3), 80.7 [$\text{OC}(\text{CH}_3)_3$], 96.0 (C-1), 128.1, 132.0 (jeweils d, $^1J_{\text{C,H}} = 155$ bzw. 153 Hz, Olefin-C), 150.9, 155.0 (C-5/C-6), 172.4 (CO).

$\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{O}_3$ (390.6) Ber. C 76.87 H 10.84 Gef. C 76.2 H 10.68

1,5,6-Tri-*tert*-butyl-3-(2-phenylethenyl)-2-oxabicyclo[2.2.0]hex-5-en-4-carbonsäure-*tert*-butylester (21d): Aus 0.64 g (2.00 mmol) **5b**³²⁾ und 0.26 g (2.00 mmol) **20d**³⁴⁾ erhält man analog **21c** (vorstehend) nach Chromatographie an 125 g Kieselgel (Säule 140 × 1.6 cm) mit 900 ml Petrolether (30–75°C)/Ether (20:1) 0.72 g (80%) **21d** als farbloses Öl. — IR (Film): 1710 cm^{-1} (CO). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.16$ (s, 18H, *t*Bu), 1.36 (s, 9H, *t*Bu), 1.53 (s, 9H, *t*Bu-Ester), $\delta_{\text{M}} = 5.45$, $\delta_{\text{A}} = 6.20$, $\delta_{\text{B}} = 6.64$ (ABM-System, $J_{\text{A,B}} = 16.5$, $J_{\text{A,M}} = 6.0$, $J_{\text{B,M}} = 0$ Hz, 3H, 3-H/Olefin-H), 7.2–7.4 (m, 5H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 26.7, 28.0, 31.6, 32.4$ [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 33.6, 33.8, 35.4 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 61.5 (C-4), 77.0 (d, $^1J_{\text{C,H}} = 157$ Hz, C-3), 81.4 [$\text{OC}(\text{CH}_3)_3$], 96.6 (C-1), 126.8, 128.9, 129.1, 137.4 (Aromaten-C), 127.8 (d, $^1J_{\text{C,H}} = 160$ Hz, Olefin-C), 132.3 (d, $^1J_{\text{C,H}} = 152$ Hz, Olefin-C), 150.9, 155.1 (C-5/C-6), 172.4 (CO).

$\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_3$ (452.7) Ber. C 79.6 H 9.80 Gef. C 79.1 H 10.09

Säurekatalysierte Ringöffnungsreaktionen von 7, 8, 13 und 21

3,4-Di-*tert*-butyl-2-(diphenylmethyl)-6,6-dimethyl-5-oxo-3-heptensäure-*tert*-butylester (19): Die Lösung von 0.30 g (0.60 mmol) **7** in 4 ml Chloroform wird mit einigen Tropfen Trifluoressigsäure versetzt und 24 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 25°C/15 Torr und Chromatographie des öligen Rückstandes an 30 g Kieselgel (Säule 90 × 1 cm) mit 200 ml Hexan/Ether (2:1) erhält man 0.20 g (67%) **19** als farbloses Öl, das beim Anreiben kristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 135°C [aus Petrolether (30–75°C)]. — IR (KBr): 1688, 1679 cm^{-1} (CO). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.04, 1.06, 1.33$ (jeweils s, jeweils 9H, *t*Bu), 1.57 (s, 9H, *t*Bu-Ester), 7.0–7.2 (m, 10H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 27.4, 29.3, 33.1, 33.9$ [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 36.1, 38.1, 45.0 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 80.6 [$\text{OC}(\text{CH}_3)_3$], 126.5, 127.4, 127.8, 128.3, 130.5 (Aromaten-C, H-substituiert), 135.9, 139.4, 142.9, 145.9, 149.5 (Aromaten-C/C-1'/C-2/C-4), 153.2 (C-3), 168.8 (CO-Ester), 216.7 (CO-Keton). — UV (Hexan): λ_{max} (lg ϵ) = 285 (3.77), 224 nm (Schulter) (4.22).

$\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{O}_3$ (502.7) Ber. C 81.23 H 9.22 Gef. C 81.2 H 9.13

Säurekatalysierte Isomerisierung von 8 zu 19: Schüttelt man die Lösung von 10 mg (0.02 mmol) **8** in 0.3 ml CDCl_3 in einem NMR-Rohr ($\varnothing = 5$ mm) mit einem Tropfen Trifluoressigsäure, so folgt

schnelle quantitative Isomerisierung zu **19** ($^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch; Identifizierung durch Peakerrhöhung mit einer authentischen Probe).

Photochemische Isomerisierung von 19 zu 7: Bestrahlt man die Lösung von 10 mg (0.020 mmol) **19** in 0.3 ml Pentan in einem NMR-Rohr ($\varnothing = 5$ mm) 4 h bei Raumtemp. und dampft bei 25°C/15 Torr ein, so verbleiben 10 mg (100%) **7**. Die Identifizierung erfolgt $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch in CDCl_3 durch Peakerrhöhung mit einer authentischen Probe.

Säurekatalysierte Isomerisierung von 13 zu 14: Schüttelt man die Lösung von 10 mg (0.02 mmol) **13** in 0.3 ml CDCl_3 in einem NMR-Rohr ($\varnothing = 5$ mm) mit einem Tropfen Trifluoressigsäure, so folgt schnelle quantitative Isomerisierung zu **14** ($^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch; Identifizierung durch Peakerrhöhung mit einer authentischen Probe).

3,4-Di-*tert*-butyl-2-[(4-methoxyphenyl)methylen]-6,6-dimethyl-5-oxo-3-heptensäure-*tert*-butylester (22a): Die Lösung von 0.40 g (0.88 mmol) **21a** in 3 ml Chloroform wird mit 2 Tropfen Trifluoressigsäure versetzt und 20 h bei Raumtemp. gerührt, wobei quantitative Isomerisierung zu **22a** eintritt ($^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle). Man entfernt das Lösungsmittel bei 25°C/15 Torr, nimmt das verbleibende Öl in 2 ml Petrolether (30–75°C) auf und läßt das Lösungsmittel bei Raumtemp. verdunsten, wobei man 0.32 g (80%) **22a** als farblose Kristalle vom Schmp. 136°C erhält. — IR (KBr): 1694, 1665 cm^{-1} (CO). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.15, 1.36, 1.38$ (jeweils s, jeweils 9H, *t*Bu), 1.55 (s, 9H, *t*Bu-Ester), 3.83 (s, 3H, OMe), 6.85 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 9$ Hz, 2H, Aromaten-H), 7.50 (s, 1H, 1'-H), 7.65 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 9$ Hz, 2H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 28.2, 29.4, 32.5, 34.2$ [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 35.8, 36.5, 44.0 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 55.2 (OMe), 81.6 [$\text{OC}(\text{CH}_3)_3$], 113.4, 128.0, 133.7, 161.5 (Aromaten-C), 133.0 (d, $^1J_{\text{C,H}} = 3$ Hz, C-2), 137.8 (C-4), 142.9 (d, $^1J_{\text{C,H}} = 152$ Hz, C-1'), 150.2 (C-3), 168.5 (d, $^1J_{\text{C,H}} = 7$ Hz, CO-Ester), 217.6 (CO-Keton). — UV (Hexan): λ_{max} (lg ϵ) = 314 nm (4.39), 235 (Schulter) (4.01), 229 (4.07).

$\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{O}_4$ (456.7) Ber. C 76.27 H 9.71 Gef. C 76.4 H 9.63

Photochemische Isomerisierung von 22a zu 21a: Bestrahlt man die Lösung von 10 mg (0.020 mmol) **22a** in 0.3 ml CDCl_3 in einem NMR-Rohr ($\varnothing = 5$ mm) 5 h bei Raumtemp. und dampft bei 25°C/15 Torr ein, so verbleiben 10 mg (100%) **21a**. Die Identifizierung erfolgt $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch in CDCl_3 durch Peakerrhöhung mit einer authentischen Probe.

Die gleiche Reaktion findet auch statt, wenn man fein gepulvertes **22a** auf einer Aluminiumfolie 5 h bestrahlt. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Identifizierung von **21a** erfolgt wie zuvor beschrieben; allerdings bleibt bei der Feststoff-Photoreaktion ein Teil **22a** unverändert.

2-(1,2-Di-*tert*-butyl-4,4-dimethyl-3-oxo-1-pentenyl)-2,4-hexadiensäure-*tert*-butylester (22c): Die Lösung von 0.60 g (1.50 mmol) **21c** in 5 ml Chloroform wird mit 12 μl (0.15 mmol) Trifluoressigsäure versetzt, 70 h bei Raumtemp. gerührt ($^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle) und bei 25°C/15 Torr eingedampft. Chromatographie des Rückstandes an 125 g Kieselgel (Säule 140 × 1.6 cm) mit 500 ml Petrolether (30–75°C)/Ether (10:1) liefert 0.48 g (80%) **22c** als farblose Kristalle vom Schmp. 95°C. — IR (KBr): 1695, 1668 cm^{-1} (CO). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.14, 1.29, 1.36$ (jeweils s, jeweils 9H, *t*Bu), 1.51 (s, 9H, *t*Bu-Ester), 1.88 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6$ Hz, 3H, 6-H), 5.9–6.3 (m, 2H, 4-H/5-H), 7.05 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 11$ Hz, 1H, 3-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50°C): $\delta = 19.0$ (q, $^1J_{\text{C,H}} = 125$ Hz, C-6), 28.3, 29.4, 33.3, 33.5 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 35.8, 36.5, 43.9 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 80.9 [$\text{OC}(\text{CH}_3)_3$], 131.0 (d, $^1J_{\text{C,H}} = 158$ Hz, Olefin-C), 134.7 (C-2), 137.8 (C-2'), 138.4, 143.6

(jeweils d, $^1J_{C,H} = 153$ bzw. 155 Hz, Olefin-C), 151.1 (C-1'), 167.8 (CO-Ester), 216.7 (CO-Keton).

$C_{25}H_{42}O_3$ (390.6) Ber. C 76.87 H 10.84 Gef. C 76.6 H 10.67

2-(1,2-Di-tert-butyl-4,4-dimethyl-3-oxo-1-pentenyl)-5-phenyl-2,4-pentadiensäure-tert-butylester (**22d**): Aus 0.70 g (1.50 mmol) **21d** und 12 μ l (0.15 mmol) Trifluoressigsäure erhält man nach 20 h und **22c**-analoger Aufarbeitung [700 ml Petrolether ($30-75^\circ\text{C}$)/Ether $10:1$] 0.57 g (81%) **22d** als farblose Kristalle vom Schmp. 134°C – IR (KBr): $1690, 1666\text{ cm}^{-1}$ (CO). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.16, 1.33, 1.44$ (jeweils s, jeweils 9H , tBu), 1.55 (s, 9H , tBu-Ester), $6.6-6.9$ (m, 2H , $4, 5\text{-H}$), $7.1-7.4$ (m, 6H , Aromaten-H)/ 3-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CDCl}_3, 50^\circ\text{C}$): $\delta = 28.3, 29.4, 33.4, 33.5$ [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], $35.9, 36.5, 44.0$ [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 81.1 [$\text{OC}(\text{CH}_3)_3$], $127.7, 127.9, 129.0, 137.7, 137.8$ (Aromaten-C/C-2'), 128.7 (d, $^1J_{C,H} = 161$ Hz, Olefin-C), 137.2 (C-2), $139.4, 142.8$ (jeweils d, $^1J_{C,H} = 158$ bzw. 159 Hz, Olefin-C), 151.4 (C-1'), 167.4 (CO-Ester), 216.8 (CO-Keton).

$C_{30}H_{44}O_3$ (452.7) Ber. C 79.60 H 9.80 Gef. C 79.8 H 9.74

Kristallstrukturanalysen

Die Datensammlung erfolgte auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Enraf-Nonius CAD 4; Mo- K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator). Genaue Gitterkonstanten wurden aus der Least-squares-Verfeinerung der 2Θ -Werte von 25 Reflexen bestimmt. Zur Intensitätskontrolle dienten jeweils 3 Referenzreflexe, die alle 2 h gemessen wurden. Das Phasenproblem wurde mit direkten Methoden (Mulan 82)³⁵ gelöst. Die Verfeinerung erfolgte mit Block-diagonal- sowie Full-matrix-Least-squares Methoden. Für die Zeichnungen wurde das Programm ORTEP II³⁶ benutzt. Die Rechnungen erfolgten mit Programmen des Structure Determination Package der Firma Enraf-Nonius auf dem Kleinrechner PDP 11/23-plus.

Kristallstrukturanalyse von 18³⁷: Für die Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus der Lösung von **18** in Petrolether ($30-75^\circ\text{C}$) bei -30°C erhalten.

Kristalldaten: $C_{32}H_{54}O_3$, Molmasse 486.8 , monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 9.458(5)$, $b = 21.394(7)$, $c = 15.827(2)$ Å, $\beta = 92.93(3)^\circ$, $V = 3198.4$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{calc}} = 1.009\text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.6\text{ cm}^{-1}$.

Datensammlung: Kristallabmessungen $0.50 \times 0.40 \times 0.30$ mm. Messung einer Viertelkugel im Bereich $2 < \Theta < 22^\circ$, $h\bar{9} \rightarrow 9$, $l0 \rightarrow 22$, $k0 \rightarrow 16$, Scanweite $(0.85 + 0.35 \tan \Theta)^\circ$, $\Theta/2\Theta$ -Scan, Scangeschwindigkeit $1.7-5.0^\circ\text{ min}^{-1}$, 3907 unabhängige Reflexe. Die Intensitäten der 3 Kontrollreflexe ($285, \bar{1}94, 217$) blieben während der Meßzeit konstant.

Strukturlösung und -verfeinerung: Die Struktur wurde mit MULTAN 82 gelöst. Fehlende Schweratome wurden in Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert; alle Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet und mit isotropen Temperaturfaktoren versehen ($B = 10.0$ Å²). Die Verfeinerung (alle Schweratome, außer C 28, anisotrop; die Wasserstoffatome nur in der Strukturfaktorrechnung) mit 2327 Reflexen [$I > 3\sigma(I)$] und Einheitsgewichten konvergierte bei $R = 0.097$, $R_w = 0.121$. Das größte Shift/Error-Verhältnis an diesem Punkt war 0.28 (C28).

Kristallstrukturanalyse von 22a³⁷: Geeignete Einkristalle wurden aus der Lösung von **22a** in Petrolether ($30-75^\circ\text{C}$) bei Raumtemp. erhalten.

Kristalldaten: $C_{29}H_{44}O_4$, Molmasse 456.7 , monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 9.410(4)$, $b = 31.913(11)$, $c = 9.810(6)$ Å, $\beta = 105.71(5)^\circ$, $V = 2835.8$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{calc}} = 1.069\text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.6\text{ cm}^{-1}$.

Datensammlung: Kristallabmessungen $0.50 \times 0.45 \times 0.35$ mm. Messung einer Viertelkugel im Bereich $2 < \Theta < 22^\circ$, $h\bar{9} \rightarrow 9$, $k0 \rightarrow 33$, $l0 \rightarrow 10$, Scanweite $(0.85 + 0.35 \tan \Theta)^\circ$, $\Theta/2\Theta$ -Scan, Scangeschwindigkeit $1.7-5.0^\circ\text{ min}^{-1}$, 3462 unabhängige Reflexe. Die Intensitäten der 3 Kontrollreflexe $552, 441, 0162$ zeigten nur statistische Schwankungen über die Meßzeit.

Strukturlösung und -verfeinerung: Die Struktur wurde mit MULTAN 82 gelöst. Fehlende Nicht-Wasserstoffatome sowie der größte Teil der Wasserstoffatome wurden in Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert, die restlichen Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet. Schweratome wurden anisotrop, H-Atome mit fixiertem B (4.0 Å² für Phenyl-H, sonst 8.0 Å²) mit 2596 Reflexen [$I > 2\sigma(I)$] und Einheitsgewichten bis zu $R = 0.054$, $R_w = 0.051$ verfeinert. Das größte Shift/Error-Verhältnis für die Schweratome war an diesem Punkt 0.04 .

CAS-Registry-Nummern

1b: 83747-01-7 / **3**: 17530-24-4 / **4b**: 83747-02-8 / **5b**: 83747-03-9 / **6**: 119-61-9 / **7**: 86260-40-4 / **8**: 86260-41-5 / **11**: 486-25-9 / **13**: 107325-57-5 / **14**: 107300-37-8 / **15**: 102300-38-9 / **16**: 19985-79-6 / **18**: 107300-39-0 / **19**: 107300-44-7 / **20a**: 123-11-5 / **20b**: 555-16-8 / **20c**: 123-73-9 / **20d**: 14371-10-9 / **21a**: 107300-40-3 / **21b**: 107300-41-4 / **21c**: 107300-42-5 / **21d**: 107300-43-6 / **22a**: 107325-58-6 / **22c**: 107300-45-8 / **22d**: 107300-46-9 / Benzpinakon: 464-72-2

- ¹⁾ 18. Mitteilung: H. Wingert, H. Irngartinger, D. Kallfaß, M. Regitz, *Chem. Ber.* **120** (1987) 825.
- ²⁾ S. Masamune, N. Nakamura, M. Suda, H. Ona, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 8481.
- ³⁾ Kurzmittteilung: P. Eisenbarth, M. Regitz, *Angew. Chem.* **94** (1982) 935; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 913; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 2016.
- ⁴⁾ P. Eisenbarth, M. Regitz, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3796.
- ⁵⁾ Siehe die vorhergehenden Arbeiten dieser Serie.
- ⁶⁾ Solche Vermutungen wurden auch von R. Weiss, Universität Erlangen, in einem DFG-Antrag geäußert, ohne daß sie experimentell belegt werden konnten. Persönliche Mitteilung vom 24. Juni 1986.
- ⁷⁾ Bisher ist nur bekannt, daß die Blitzpyrolyse von **5b** bei $700^\circ\text{C}/8 \cdot 10^{-5}$ Torr **3** und **4b** liefert, s. Lit.⁴⁾. Unsubstituiertes Cyclobutadien zerfällt dagegen bei der Matrixphotolyse in zwei Moleküle Acetylen; s. z. B. die Zusammenfassung über Cyclobutadiene: T. Bally, S. Masamune, *Tetrahedron* **36** (1980) 343.
- ⁸⁾ P. Eisenbarth, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern 1983.
- ⁹⁾ M. Regitz, *Angew. Chem.* **87** (1975) 259; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 222.
- ¹⁰⁾ Kurzmittteilung: P. Eisenbarth, G. Maas, M. Regitz, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5134.
- ¹¹⁾ G. Maier, R. Emrich, K.-D. Malsch, K. A. Schneider, M. Nixdorf, H. Irngartinger, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2798; dort weitere Literatur.
- ¹²⁾ E. J. Corey, W. H. Pirkle, *Tetrahedron Lett.* **9** (1967) 5255.
- ¹³⁾ J. Fink, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 1711.
- ¹⁴⁾ J. Fink, M. Regitz, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2255.
- ¹⁵⁾ M. Regitz, P. Eisenbarth, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1991.
- ¹⁶⁾ G. Maier, S. Pfriem, K.-D. Malsch, H.-O. Kalinowski, K. Dehnicke, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3988.
- ¹⁷⁾ Das offenkettige Oxidationsprodukt von **5b** mit Sauerstoff zeigt das gleiche Phänomen¹⁵⁾; entsprechende Absorptionen treten auch bei **15**, **18**, **19** und **22a, c** und **d** auf.
- ¹⁸⁾ Z. B. 3,4,5-Tri-tert-butyl-2-azabicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien-1,6-dicarbonsäure-6-tert-butylester-1-ethylester, $\delta = 137.5$ bzw. 177.6 : J. Fink, M. Regitz, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1986**, 239. Dewarbenzole s. H. Wingert, M. Regitz, *Chem. Ber.* **119** (1986) 244.
- ¹⁹⁾ Bicyclenbildung aus **5b** und Maleinsäureanhydrid s. Lit.⁴⁾; Umsetzung von **5b** mit Tetracyanethylen s. Lit.¹⁵⁾.
- ²⁰⁾ H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, 1. Aufl., S. 271, Thieme, Stuttgart 1984.
- ²¹⁾ Übersicht: T. Eicher, J. L. Weber, *Top. Curr. Chem.* **57** (1975) 1.
- ²²⁾ G. Jones in A. Pawda, *Organic Photochemistry*, Bd. 5, S. 68 ff, Dekker, New York 1981.

- ²³⁾ G. Büchi, C. G. Inman, E. S. Lipinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 4327.
- ²⁴⁾ H. L. Ammon, C. Sherrer, J. Agranat, unveröffentlichte Ergebnisse, zitiert in Lit.²¹⁾
- ²⁵⁾ H. L. Ammon, C. Sherrer, T. Eicher, N. Krüger, unveröffentlichte Ergebnisse, zitiert in Lit.²¹⁾
- ²⁶⁾ H. L. Ammon, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 7093.
- ²⁷⁾ H. Shimanouchi, Y. Sasada, T. Ashida, M. Kakudo, I. Murata, Y. Kitahara, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **25** (1969) 1890.
- ²⁸⁾ M. Sundaralingam, L. H. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 198.
- ²⁹⁾ A. T. Ku, M. Sundaralingam, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 1688.
- ³⁰⁾ G. O. Schenk in A. Schönberg, *Präparative organische Photochemie*, 1. Aufl., S. 210, Springer, Berlin 1958.
- ³¹⁾ Käufliches Produkt der Firma Merck, D-6100 Darmstadt.
- ³²⁾ Photolytisch aus **1b**: Lit.^{3,4)}; thermisch aus **1b**: H. Wingert, M. Regitz, *Chem. Ber.* **119** (1986) 244.
- ³³⁾ J. Ciabattini, E. C. Nathan, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 4766.
- ³⁴⁾ Käufliches Produkt der Firma Aldrich-Chemie, D-7924 Steinheim.
- ³⁵⁾ P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. P. Declercq, M. M. Woolfson, *Multan 82, A System of Computer Programs for the Automatik Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data*, University of York, England, und Université de Louvain, Belgien 1982.
- ³⁶⁾ C. K. Johnson, *ORTEP II-Report ORNL-5138*, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee 1976.
- ³⁷⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52258, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[13/87]