

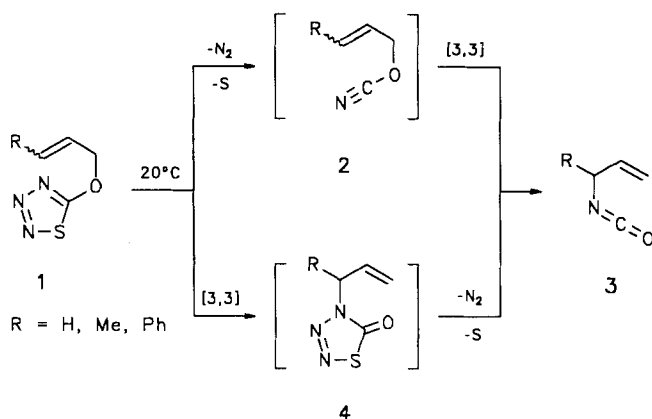
Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Jahrbuch eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

## Synthese von Isocyanat-substituierten Allenen und 1,3-Butadienen über [3,3]-sigmatrope Umlagerungen\*\*

Von Klaus Banert\* und Stefan Groth

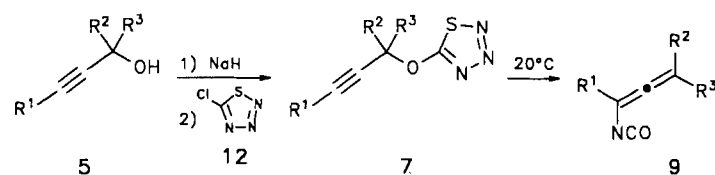
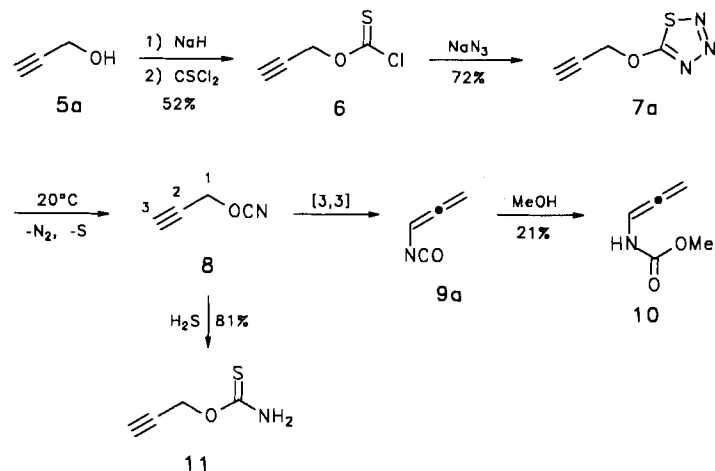
In memoriam Walter Reppe  
anlässlich seines 100. Geburtstags

Allylcyanate vom Typ **2** wurden als Zwischenstufen beim thermischen Zerfall der Thiatriazole **1** zu den Isocyanaten **3** diskutiert<sup>[1]</sup>. Da die Intermediate **2** bisher nicht nachgewiesen werden konnten, ließ sich ein Reaktionsweg über die Heterocyclen **4** nicht ausschließen<sup>[2]</sup>.



Unsere Untersuchungen ermöglichen erstmals die direkte spektroskopische Beobachtung einer [3,3]-sigmatropen Cyanat  $\rightarrow$  Isocyanat-Umlagerung; die Umsetzungen führen zu den neuartigen Allenylisocyanaten **9** (Schema 1), den Isocyanat-substituierten 1,3-Butadienen **23** und **27** sowie den bisher unbekannten Thiatriazolonen **13** und **15**.

Das aus Propargylalkohol **5a** leicht zugängliche Kohlen-säurederivat **6** liefert mit Natriumazid den Heterocyclus **7a**. Diese Substanz läßt sich zwar isolieren und sublimieren (**Schutzscheibe!**), sie zerfällt aber in Lösung bereits bei Raumtemperatur nahezu quantitativ zum Allenylisocyanat **9a**. In Gegenwart von  $\text{H}_2\text{S}$  führt der Zerfall von **7a** zum Abfangprodukt **11**. Verfolgt man die Umwandlung **7a**  $\rightarrow$  **9a** NMR-spektroskopisch, so können auch die Signale der Zwischenstufe **8** beobachtet werden (Tabelle 1). Der maximale Anteil



Schema 1. a,  $R^1 = R^2 = R^3 = \text{H}$ ; b,  $R^1 = R^2 = \text{H}$ ,  $R^3 = \text{Me}$  (Ausbeute: **7b** 61%, **9b** 56%); c,  $R^1 = R^2 = \text{H}$ ,  $R^3 = n\text{-C}_5\text{H}_{11}$  (**7c** 69%, **9c** 67%); d,  $R^1 = \text{H}$ ,  $R^2 = R^3 = \text{Me}$  (**7d** 34%, **9d** 47%); e,  $R^1 = \text{Me}$ ,  $R^2 = R^3 = \text{H}$  (**7e** 67%, **9e** 38%).

der kurzlebigen, quasistationären Zwischenstufe **8** beträgt nur 5%.

Aus den Propargylalkoholen **5b–e** lassen sich die Thiatriazole **7** nach einem neuartigen einstufigen Verfahren gewinnen, wenn man zunächst mit Natriumhydrid und danach mit Chlorthiatriazol **12**<sup>[3]</sup> umsetzt. Die aus dem Zerfall von **7** resultierenden Allenylisocyanate sind unterschiedlich stabil: Während sich **9a** nur in Lösung handhaben läßt, kann **9c** isoliert und im Vakuum destilliert werden. Für Isocyanate typische Reaktionen geht **9** bei der Addition von Nucleophilen, z.B. **9a**  $\rightarrow$  **10**, ein<sup>[4]</sup>. Dadurch unterscheiden sich Allenylisocyanate von den kürzlich erstmals hergestellten Allenylisothiocyanten<sup>[5]</sup>, die mit Nucleophilen zu heterocyclischen Produkten führen.

Beim Zerfall von **7d** entsteht neben dem Hauptprodukt **9d** in einer Parallelreaktion das schwerer flüchtige und damit leicht abtrennbare Thiatriazol **13**, das bei Raumtemperatur stabil ist und auch deshalb als Vorstufe von **9d** nicht in Frage kommt. Ein weiteres neuartiges Thiatriazol, bei dessen Strukturaufklärung die  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie (Tabelle 1) wertvolle Dienste leistete, kann einstufig aus dem Allylalkohol **14** durch sukzessive Behandlung mit Natriumhydrid und **12** synthetisiert werden. Produkt **15** ist eine destillierbare Flüssigkeit, die erst durch längeres Erhitzen bei  $100^\circ\text{C}$  in Carbonylsulfid und die miteinander im Gleichgewicht befindlichen Azide<sup>[6]</sup> **16** und **17** sowie in Stickstoff, Schwefel und das Isocyanat **18**<sup>[7]</sup> gespalten werden kann. Die hohe thermische Stabilität von **15** macht einen Reaktionsweg **1**  $\rightarrow$  **4**  $\rightarrow$  **3** unwahrscheinlich, aber läßt ebenso wie der direkte Nachweis von **8** eine Sequenz **1**  $\rightarrow$  **2**  $\rightarrow$  **3** plausibel erscheinen.

Nicht nur Propargylvorstufen, sondern auch 2,3-Butadienylverbindungen eignen sich für Umlagerungen, bei denen eine Isocyanat-Funktion in eine Vinyl-Position dirigiert wird. Der Alkohol **19**<sup>[8]</sup> liefert mit Natriumhydrid und **12** das Thiatriazol **22**, dessen Zerfall zu **23** führt. Hier ist die einstufige

[\*] Doz. Dr. K. Banert, Dipl.-Chem. S. Groth

Fachbereich 8, Organische Chemie II der Universität-Gesamthochschule Adolf-Reichwein-Straße, W-5900 Siegen

[\*\*] Umlagerungsreaktionen, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 1. Mitteilung: [5].

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten der Verbindungen **6**, **7a**, **8**, **9a**, **10**, **11**, **15**, **23**, **25**, **27** [a].

**6**: hellgelbe, tränenreizende Flüssigkeit,  $K_p = 41^\circ\text{C}/8\text{ Torr}$ ;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.66$  (t,  $^4J = 2.4\text{ Hz}$ , 1H; H-3), 5.12 (d,  $^4J = 2.4\text{ Hz}$ , 2H; H-1);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 63.34$  (t,  $J = 156\text{ Hz}$ ; C-1), 74.83 (dt,  $J = 51, 8\text{ Hz}$ ; C-2), 77.73 (dt,  $J = 256, 4\text{ Hz}$ ; C-3), 185.58 (s; S=C-Cl)

**7a**: farblose, explosive Kristalle,  $F_p = 66^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.72$  (t,  $^4J = 2.4\text{ Hz}$ , 1H; H-3), 5.26 (d,  $^4J = 2.4\text{ Hz}$ , 2H; H-1);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 62.18$  (td,  $J = 157, 4\text{ Hz}$ ; C-1), 74.61 (dt,  $J = 51, 8\text{ Hz}$ ; C-2), 77.89 (dt,  $J = 256, 4\text{ Hz}$ ; C-3), 185.06 (s; S=C=N)

**8**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 3.34$  (t,  $^4J = 2.5\text{ Hz}$ , 1H; H-3), 5.01 (d,  $^4J = 2.5\text{ Hz}$ , 2H; H-1)

**9a**:  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 5.28$  (d,  $^4J = 6.2\text{ Hz}$ , 2H; H-3), 6.06 (t,  $^4J = 6.2\text{ Hz}$ , 1H; H-1);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 83.53$  (td,  $J = 170, 6\text{ Hz}$ ; C-3), 90.36 (dt,  $J = 193, 9\text{ Hz}$ ; C-1), 124.10 (br.s; NCO), 207.00 (s; C-2); IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2258$  (NCO); GC-MS:  $m/z$  81 ( $M^+$ , 71%), 53 (98), 26 (100)

**10**: farblose, sublimierbare Kristalle,  $F_p = 74^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.34$  (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 4.95 (d,  $^4J = 6.5\text{ Hz}$ , 2H; H-3), 5.76 (br.s, 1H; NH), 6.86 (br.m, 1H; H-1);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 52.17$  (q,  $J = 147\text{ Hz}$ ;  $\text{CH}_3$ ), 85.65 (t,  $J = 168\text{ Hz}$ ; C-3), 96.03 (d,  $J = 183\text{ Hz}$ ; C-1), 154.10 (s; CO), 201.61 (s; C-2)

**11**: farbloses Öl;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.55$  (t,  $^4J = 2.2\text{ Hz}$ , 1H; H-3), 5.05 (d,  $^4J = 2.2\text{ Hz}$ , 2H; H-1), 6.49 (br.s, 2H;  $\text{NH}_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 50.32$  (td,  $J = 154, 4\text{ Hz}$ ; C-1), 75.68 (dd,  $J = 253, 4\text{ Hz}$ ; C-3), 77.11 (dt,  $J = 50, 8\text{ Hz}$ ; C-2), 191.19 (s; S=C-N); IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1083, 1286, 3305$  (H-C $\equiv$ C)

**15**: leichtgelbe Flüssigkeit,  $K_p = 51.5^\circ\text{C}/0.012\text{ Torr}$ ;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.77$  (br.s, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 1.81 (br.s, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 4.72 (d,  $^3J = 7.4\text{ Hz}$ , 2H; H-1), 5.39 (t sept,  $^3J = 7.4, ^4J = 1.5\text{ Hz}$ ; H-2);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 18.02$  (q;  $\text{CH}_3$ ), 26.60 (q;  $\text{CH}_3$ ), 44.51 (t; C-1), 116.36 (d; C-2), 140.18 (s; C-3), 171.11 (s; CO);  $^{15}\text{N-NMR}$ :  $\delta = -140.17$  (s; N-4),  $-18.77$  (s; N-2), 36.47 (s; N-3); IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1683$  (CO); MS:  $m/z$  171 ( $M^+$ , 5%), 69 (68), 68 (100), 41 (92)

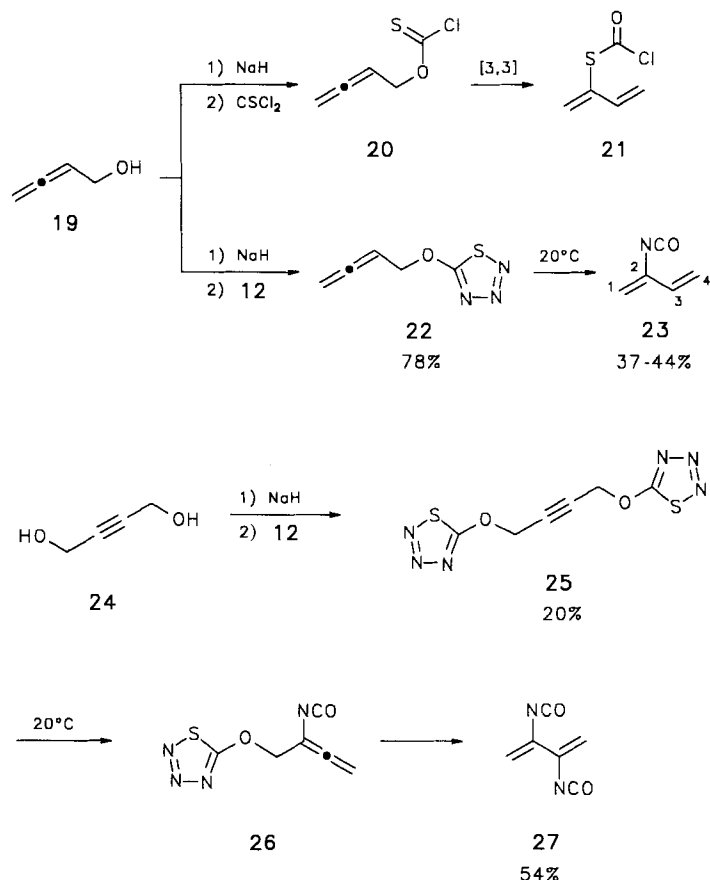
**23**: farblose Flüssigkeit,  $K_p = 31^\circ\text{C}/68\text{ Torr}$ ;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 4.93$  (s, 1H; H-1), 5.03 (s, 1H; H-1), 5.27 (d,  $^3J = 10.5\text{ Hz}$ , 1H; H-4), 5.48 (d,  $^3J = 17.0\text{ Hz}$ , 1H; H-4), 6.33 (dd,  $^3J = 17.0, ^3J = 10.5\text{ Hz}$ , 1H; H-3);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 110.70$  (t,  $J = 161\text{ Hz}$ ; C-1), 115.63 (dd,  $J = 162, 156\text{ Hz}$ ; C-4), 124.4 (br.s; NCO), 133.34 (d,  $J = 158\text{ Hz}$ ; C-3), 136.19 (s; C-2); IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2270$  (NCO); GC-MS:  $m/z$  95 ( $M^+$ , 100%), 67 (49), 42 (74)

**25**: farblose, explosive Kristalle;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 5.29$  (s);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 62.31$  (t,  $J = 157\text{ Hz}$ ;  $\text{CH}_2$ ), 81.52 (s; C $\equiv$ S), 185.57 (s; S=C=N)

**27**:  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 5.12$  (d,  $^2J = 0.8\text{ Hz}$ , 2H), 5.36 (d,  $^2J = 0.8\text{ Hz}$ , 2H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 109.25$  (t,  $J = 163\text{ Hz}$ ; C-1), 125.21 (br.s; NCO), 133.38 (s; C-2); IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2266$  (NCO); GC-MS:  $m/z$  136 ( $M^+$ , 100%), 68 (38), 42 (88), 40 (66)

[a] NMR-Spektren in  $\text{CDCl}_3$  (falls keine andere Angabe);  $^1\text{H-NMR}$  bei 80, 200 und 400 MHz;  $^{13}\text{C-NMR}$  bei 100.6 und 50.3 MHz;  $^{15}\text{N-NMR}$  bei 40.5 MHz,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  als externer Standard; GC-MS bei 70 eV.

Synthese von **22** nicht nur bequemer, sondern allein erfolgreich: Das Kohlensäurederivat **20** ist als Vorstufe von **22** ungeeignet, da es bereits bei der Herstellung aus **19** zu **21** isomerisiert. Das aus **24** zugängliche Thiatriazol **25** zerfällt unter Abgabe von Stickstoff und Schwefel über eine doppelte [3,3]-sigmatrope Umlagerung zu **27**. Verfolgt man die Reaktion NMR-spektroskopisch, so läßt sich die Zwischenstufe **26** nachweisen. Während es sich bei **23** um eine destillierbare Flüssigkeit handelt, kann **27** bei Raumtemperatur nur in Lösung gehandhabt werden.



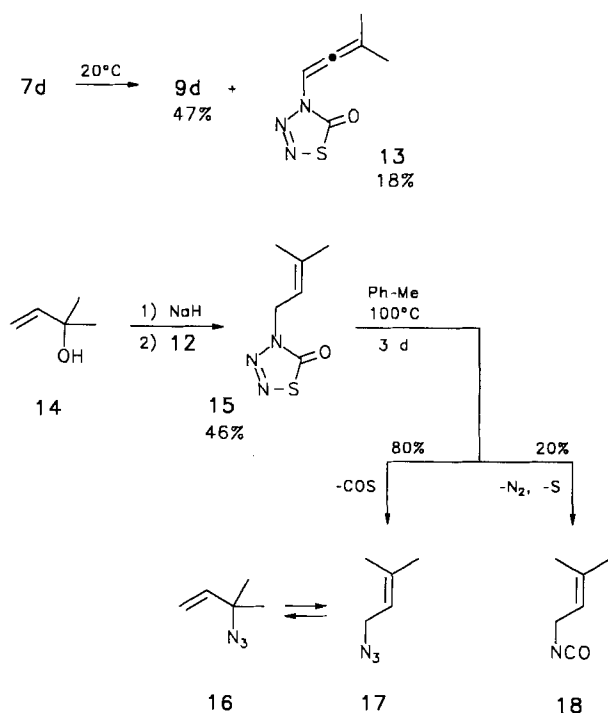
Die Isocyanat-substituierten Allene und 1,3-Butadiene könnten sich eventuell nicht nur als nützliche Synthesebausteine erweisen, sondern auch in der makromolekularen Chemie Anwendung finden.

## Experimentelles

Thiatriazole **7b-e**, **22**: Zu einer Suspension von 0.53 g (22 mmol) Natriumhydrid in 20 mL wasserfreiem  $\text{Et}_2\text{O}$  tropft man bei  $0^\circ\text{C}$  eine Lösung von 20 mmol des entsprechenden Alkohols in 20 mL  $\text{Et}_2\text{O}$ . Die Mischung wird 16 h (bei **5d**  $\rightarrow$  **7d** 3 d) bei Raumtemperatur gerührt, unter Argon zu einer auf  $-5$  bis  $-10^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 2.92 g (24 mmol) **12**<sup>[3]</sup> in 50 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  getropft und anschließend 3 h bei  $-10^\circ\text{C}$  gerührt. Alle folgenden Operationen werden bei Temperaturen  $\leq 0^\circ\text{C}$  durchgeführt. Man gießt das Reaktionsgemisch auf 100 mL Eis/Wasser, wäscht die organische Phase gründlich mit Eis/Wasser, trocknet anschließend über  $\text{MgSO}_4$  und entfernt zunächst bei 10 Torr, danach bei 0.001 Torr  $\text{Et}_2\text{O}$ , nicht umgesetzten Alkohol und überschüssiges **12**.

Isocyanate **9b-e**, **23**: Lösungen der betreffenden Thiatriazole in wasserfreiem  $\text{Et}_2\text{O}$ , Benzol, Chloroform, Acetonitril oder  $\text{CCl}_4$  werden 5–16 h (bei **7d**  $\rightarrow$  **9d** 3–6 d) bei Raumtemperatur gerührt und danach bei 0.001 Torr umkondensiert. Je nach Flüchtigkeit und Beständigkeit kann die Lösung des Produkts im Vakuum konzentriert oder das Isocyanat destilliert werden.

**15**: Man setzt **14**, wie oben beschrieben, mit Natriumhydrid und **12** um und entfernt nach dem Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  alle leichtflüchtigen Verbindungen bei 10 Torr/ $20^\circ\text{C}$ .



Eingegangen am 1. Februar 1992 [Z 5164]

CAS-Registry-Nummern:

5a, 107-19-7; 5b, 2028-63-4; 5c, 818-72-4; 5d, 115-19-5; 5e, 764-01-2; 6, 141461-89-4; 7a, 141461-90-7; 7b, 141483-78-5; 7c, 141462-03-5; 7d, 141462-04-6; 7e, 141462-05-7; 8, 135013-47-7; 9a, 141461-91-8; 9b, 141462-06-8; 9c, 141462-07-9; 9d, 141462-08-0; 9e, 141462-09-1; 10, 141461-92-9; 11, 141461-93-0; 12, 88892-85-7; 13, 141461-94-1; 14, 115-18-4; 15, 141461-95-2; 17, 72422-42-5; 18, 1611-61-6; 19, 18913-31-0; 20, 141461-96-3; 21, 141461-97-4; 22, 141461-98-5; 23, 141461-99-6; 24, 110-65-6; 25, 141462-00-2; 26, 141462-01-3; 27, 141462-02-4.

- [1] C. Christophersen, A. Holm, *Acta Chem. Scand.* **1970**, *24*, 1512–1526.  
 [2] A. Holm, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1976**, *20*, 145–174.  
 [3] E. Lieber, C. B. Lawyer, J. P. Trivedi, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 1644–1646.  
 [4] Charakteristisch für Isocyanate ist auch die Bildung von Isocyanuraten; beispielsweise trimerisiert **9b** in Gegenwart von CsF/Perhydrodibenzol[18]kronen-6/Toluol mit 73% Ausbeute zu einem farblosen Feststoff,  $F_p = 66^\circ\text{C}$  (Pentan).  
 [5] K. Banert, H. Hückstädt, K. Vrobel, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 72–74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 90–92.  
 [6] A. Gagneux, S. Winstein, W. G. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5956–5957.  
 [7] F. W. Hoover, H. S. Rothrock, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 143–145.  
 [8] L. Brandsma, H. D. Verkruisse, *Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes*, Elsevier, Amsterdam, **1981**, S. 188.

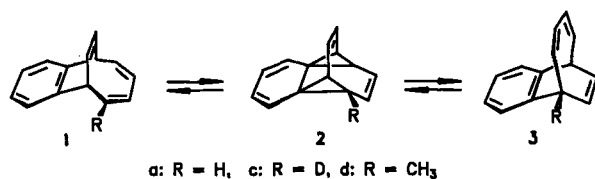
## Der Benzolring als Dienophil in einer intramolekularen [4+2]-Cycloaddition; entartete Umlagerung des 7,8-Benzobicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraens\*\*

Von Wolfram Grimme\*, Thomas Grommes,  
Wolfgang R. Roth\* und Rolf Breuckmann

Die  $\pi$ -Bindungen von Benzolringen können – bei höheren Temperaturen – an pericyclischen Reaktionen beteiligt sein. Neben der wohlbekannten Claisen-Umlagerung<sup>[1]</sup> sind eine sigmatrope Wasserstoffverschiebung<sup>[2]</sup> und mehrere elektrocyclische Ringöffnungen<sup>[3]</sup> unter Beteiligung einer Benzol- $\pi$ -Bindung beschrieben worden. Benzol fungiert auch in einigen [4+2]-Cycloadditionen als Dien<sup>[4]</sup>. Wir berichten hier über den ersten Fall einer [4+2]-Cycloaddition, in der eine  $\pi$ -Bindung eines Benzolrings als Dienophil reagiert<sup>[5]</sup>.

Wir wählten eine intramolekulare Cycloaddition für die Untersuchung von Benzol als Dienophil, da hier aus Gründen der Entropie auch reaktionsträge Dienophile mit meßbarer Geschwindigkeit reagieren sollten. Da die Cycloaddition an den Benzolring endotherm und leicht umkehrbar ist, erfordert deren Nachweis zudem ein Molekül, dessen Diels-Alder-Reaktion zu einer Zwischenstufe führt, deren Retro-Diels-Alder-Reaktion zwei unterschiedliche Produkte liefert.

Das 7,8-Benzobicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen **1a** erfüllt diese Voraussetzungen: Die Dienbrücke ist der in den Bicyclus einbezogenen Benzol- $\pi$ -Bindung räumlich nahe, und

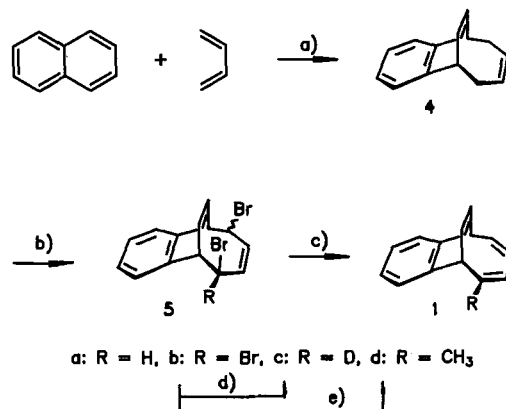


[\*] Prof. Dr. W. Grimme, Dr. T. Grommes  
 Institut für Organische Chemie der Universität  
 Greinstraße 4, W-5000 Köln 41  
 Prof. Dr. W. R. Roth, R. Breuckmann  
 Fakultät für Chemie der Universität  
 Postfach 102148, W-4630 Bochum 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

das symmetrische Cycloaddukt **2a** kann auf zwei Wegen (Bildung von **1a** oder **3a**) den aromatischen Zustand des Benzolrings wiederherstellen. Die intramolekulare [4+2]-Cycloaddition unter Beteiligung des Benzolrings kann als entartete Umlagerung  $1a \rightleftharpoons 3a$  nicht nachgewiesen werden, jedoch bei den substituierten Verbindungen **1c**, **d**.

Für den bereits bekannten Kohlenwasserstoff **1a**<sup>[6]</sup> entwickelten wir eine ergiebige Synthese, die auch substituierte Derivate gezielt zugänglich macht (Schema 1). Unter Bestrahlung addiert sich Butadien an Naphthalin zum [4+2]-Cycloaddukt **4**<sup>[7]</sup>, das mit 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin in den planarisierbaren Allylpositionen zwei- oder dreifach bromiert wird. Das erhaltene 1:1-Gemisch von **5a** und **5b** wird mit Zink debromiert und die Produkte **1a** und **1b** durch Blitzchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan) getrennt. Das Bromid **1b** liefert nach Halogen-Metall-Austausch mit *n*-Butyllithium bei der Umsetzung mit D<sub>2</sub>O oder Methyljodid den in Position 2 deuterierten bzw. methylierten Bicyclus **1c**, **d**.



Schema 1. a) Benzol,  $h\nu$  (Brenner Q 1200 Hanau), 140 h, 12%. b) CCl<sub>4</sub>, 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin, 1.6 Äquiv.,  $80^\circ\text{C}$ , 2 h, 72%. c) Dimethylformamid, Zn, 10 Äquiv., Ultraschall, 7 h, 81%. d) 1) THF, *n*-Butyllithium, 1.1 Äquiv.,  $-78^\circ\text{C}$ , 10 min; 2) D<sub>2</sub>O, 30 Äquiv.,  $-78^\circ\text{C} \rightarrow 20^\circ\text{C}$ , 70%. e) 1) THF, *n*-Butyllithium, 1.1 Äquiv.,  $-78^\circ\text{C}$ , 10 min; 2) Methyljodid, 4 Äquiv.,  $-78^\circ\text{C} \rightarrow 20^\circ\text{C}$ , 20%.

Eine frühere Untersuchung hatte gezeigt, daß die Thermolyse von **1a** zu *cis*-4b,8a-Dihydrophenanthren führt<sup>[8,9]</sup>; der Versuch, die Umlagerung  $1c \rightleftharpoons 3c$  nachzuweisen, mußte also an der Grenze zur Aktivierungsschwelle für diese Thermolyse ansetzen. Dazu wurde **1c** (97% D<sub>1</sub>) in der Gasphase 93 h auf  $235^\circ\text{C}$  erhitzt und das Rohprodukt anschließend mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) in CCl<sub>4</sub> dehydriert. Nach Reduktion von überschüssigem DDQ mit Cyclohexa-1,4-dien und Filtration über Kieselgel lieferte die gaschromatographische Trennung die Benzobicyclusisomere und Phenanthren im Verhältnis 3:1. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Benzobicyclusisomere zeigte, daß diese als 1:1-Gemisch von **1c** und **3c** mit dem Deuterierungsgrad 81% D<sub>1</sub> vorlagen. Die [4+2]-Cycloaddition mit dem Benzolring als Dienophil tritt also unter den gewählten Bedingungen ein und führt bis zum Gleichgewichtszustand der markierten Isomere.

Das erhaltene Phenanthren ist laut massenspektrometrischer Analyse zu 64% monodeuteriert und sein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt, daß sich 60% der Deuteriumatome in den Positionen 9 und 10 befinden. Unter Berücksichtigung des vorgelagerten Gleichgewichts  $1c \rightleftharpoons 3c$  sind diese Werte in Einklang mit einem früher vorgeschlagenen Mechanismus<sup>[8]</sup> für die Bildung von Dihydrophenanthren aus **1a**, bei dem nach einer 1,5-Verschiebung der Ethenbrücke eine elektrocyclische Ringöffnung und -bildung folgen. Dieser Mechanismus würde nach anschließender Dehydrierung Phenanthren