

Das Auftreten von freiem Cyclobutadien bei der Oxidation von Tricarbonyl(cyclobutadien)eisen-Komplexen

Eckhart K. G. Schmidt

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum,
D-4630 Bochum, Postfach 2148

Eingegangen am 6. November 1974

Bei der oxidativen Zerlegung von Tricarbonyl(1,2-dimethylcyclobutadien)eisen (**2b**) wurden wie bei dem unsubstituierten Stammkomplex (**2a**) in Gegenwart von Dimethylmaleat, Dimethylfumarat und Maleinsäureanhydrid Bicyclo[2.2.0]hexenderivate gebildet, die formal die *Diels-Alder*-Addukte von 1,2-Dimethylcyclobutadien (**1b**) an die entsprechenden Dienophile darstellen. Die Bildung von racemischen Addukten bei der Reaktion des chiralen (1-Äthyl-2-methylcyclobutadien)tricarbonyleisens $[(-)-2c]$ erlaubt den Schluß, daß intermediär freies Cyclobutadien **1c** entsteht. Gestützt wird dieser Befund durch das Verhalten von Dicarbonyl(1,2-dimethylcyclobutadien)(dimethylmaleat)eisen (**11b**) bei der Oxidation. Die hohe Stereo- und Regiospezifität der Adduktbildung kennzeichnen das 1,2-Dialkylcyclobutadien **1b** als ein stark diskriminierendes Dien, dessen Selektivität – die Addition an Dimethylfumarat verläuft ≈ 175 mal schneller als an Dimethylmaleat – die des Cyclopentadiens noch übertrifft.

The Intermediacy of Free Cyclobutadiene During the Oxidation of Tricarbonyl(cyclobutadiene)iron Complexes

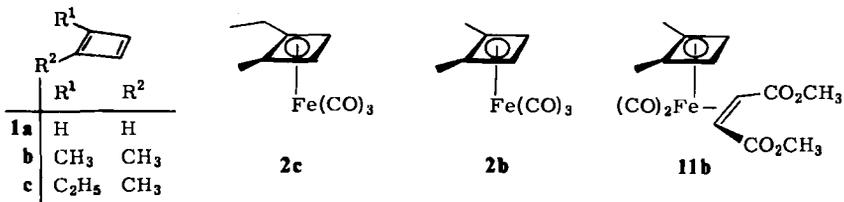
Oxidat. degradation of tricarbonyl(1,2-dimethylcyclobutadiene)iron (**2b**) in the presence of dimethyl maleate, dimethyl fumarate, and maleic anhydride leads – as in the case of the unsubstituted parent complex (**2a**) – to bicyclo[2.2.0]hexene derivatives which are formally the *Diels-Alder*-adducts of 1,2-dimethylcyclobutadiene (**1b**) with the corresponding dienophiles. The formation of racemic adducts on reaction of chiral tricarbonyl(1-ethyl-2-methylcyclobutadiene)iron $[(-)-2c]$ indicates the intermediacy of free cyclobutadiene **1c**. This finding is corroborated by the behavior of dicarbonyl(1,2-dimethylcyclobutadiene)(dimethyl maleate)iron (**11b**) on oxidation. The high stereo- and regiospecificity of the formation of adducts characterises the 1,2-dialkylcyclobutadiene **1b** as a strongly discriminating diene whose selectivity – addition to dimethyl fumarate being ≈ 175 times faster than to dimethyl maleate – exceeds that of cyclopentadiene.

Die große Reaktivität des Cyclobutadiens (**1a**) hat bisher eine Isolierung und die direkte Bestimmung seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften verhindert ^{1a)}. Hochsubstituierte Derivate von **1a**, deren Reaktivität – zumindest im Bezug auf die

^{1) 1a)} Diskussion und Literaturhinweise findet man bei: G. Maier, *Angew. Chem.* **86**, 491 (1974), *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 425 (1974). – ^{1b)} G. Lauer, C. Müller, K.-W. Schulte, A. Schweig und A. Krebs, *Angew. Chem.* **86**, 597 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 544 (1974). – ^{1c)} S. Masamune, N. Nakamura, M. Suda und H. Ona, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 8481 (1973). – ^{1d)} R. Compper, F. Holsboer, W. Schmidt und G. Seybold, ebenda **95**, 8479 (1973). – ^{1e)} G. Maier und A. Alzérreca, *Angew. Chem.* **85**, 1056 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 1015 (1973). – ^{1f)} A. Krantz, C. Y. Lin und M. D. Newton, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 616 (1973). – ^{1g)} Siehe Ref. 1a), S. 500.

Dimerisierung — stark herabgesetzt ist, sind dagegen auch bei Raumtemperatur faßbar und eröffneten die Möglichkeit, Voraussagen über Geometrie und Multiplizität des Grundzustandes von **1a** zu überprüfen^{1b,1c,1d}). Die Problematik dieser Aufgabe wird dadurch deutlich, daß bisher lediglich im Falle eines tetraalkylsubstituierten Cyclobutadiens durch Kombination von PE-Spektroskopie und MO-Rechnungen das Vorliegen eines Singulett-Grundzustandes mit alternierenden Einfach- und Doppelbindungen nahegelegt wurde^{1b}) — ein Befund, dem allerdings die Eigenschaften anderer hochsubstituierter Cyclobutadiene nicht widersprechen^{1c,1e}). Dagegen läßt die Interpretation spektroskopischer Daten von matrix-isoliertem unsubstituiertem Cyclobutadien die Existenz eines „quadratischen“ Triplets vermuten^{1f,1g}), so daß die endgültige Klärung des möglicherweise komplexen Verhaltens von Cyclobutadienen^{1a,1c}) noch erbracht werden muß.

Einer der ersten Versuche, diese Frage auf experimentellem Wege zu beantworten, wurde von *Pettit* unternommen, der bei der oxidativen Zerlegung von Eisentricarbonylkomplexen des Cyclobutadiens in Gegenwart von Olefinen, Acetylenen und Dienen Addukte isolierte, die Rückschlüsse auf Reaktivität, Multiplizität und Geometrie des als kurzlebige Zwischenprodukt postulierten Cyclobutadiens erlaubten²⁻⁴). Die Möglichkeit, aus solchen Abfangversuchen Aussagen über den Grundzustand des Cyclobutadiens zu treffen, setzt voraus, daß freies, nicht mehr an Eisen gebundenes Cyclobutadien entsteht, das dann, je nach den Bedingungen, als Dien oder Dienophil weiterreagiert. Da unseres Erachtens die Gültigkeit dieser Prämisse nicht gesichert war^{5,6}), haben wir das Verhalten des optisch aktiven **2c**⁷) sowie der Komplexe **2b** und **11b** bei der Oxidation mit Ce^{IV} untersucht^{8,9}).



Addukte bei der Oxidation von **2b**

Während die oxidative Spaltung des unsubstituierten Cyclobutadienkomplexes (**2a**) gründlich untersucht und die ausschließliche Bildung *endo*-konfigurierter Addukte

²⁾ *P. Reeves, J. Henery und R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 5888 (1969).

³⁾ *L. Watts, J. D. Fitzpatrick und R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 623 (1966).

⁴⁾ *P. Reeves, T. Devon und R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 5890 (1969).

⁵⁾ Eine Diskussion gibt *D. Seebach: Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. 4/4, S. 231 ff., Thieme, Stuttgart 1971.

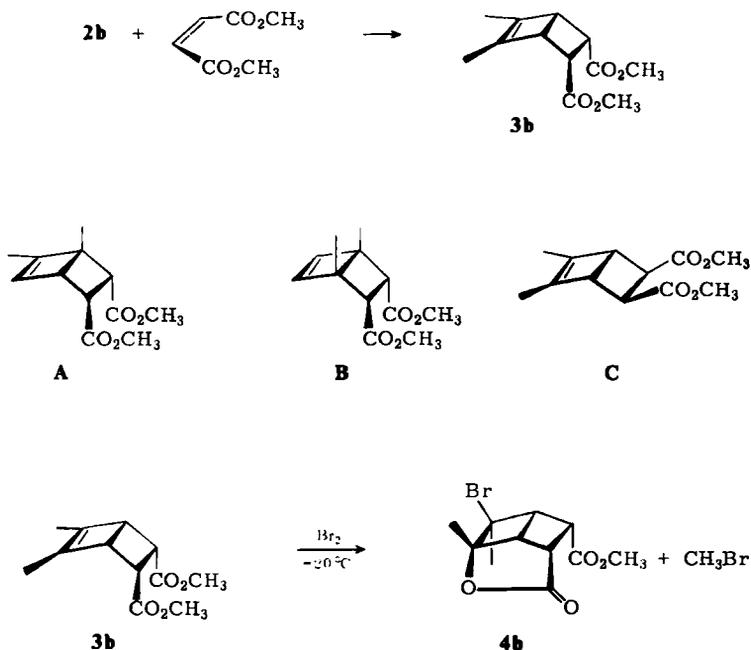
⁶⁾ Über Reaktionen des noch komplexierten Cyclobutadiens, bei denen aus einem optisch aktiven Komplex chirale Produkte entstehen, siehe: *E. K. G. Schmidt, Chem. Ber.* **108**, 1598 (1975), vorstehend.

⁷⁾ Über die Synthese optisch aktiver Tricarbonyl(cyclobutadien)eisen-Komplexe: *E. K. G. Schmidt, Chem. Ber.* **107**, 2440 (1974).

⁸⁾ Über einen Teil dieser Arbeit wurde in einer Kurzmitteilung berichtet: *E. K. G. Schmidt, Angew. Chem.* **85**, 820 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 777 (1973).

⁹⁾ Über eine mit gleicher Intention unternommene Untersuchung wurde kürzlich berichtet: *R. H. Grubbs und R. A. Grey, J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 5765 (1973).

(außer bei den Dimeren¹⁰⁾ durch chemische und photochemische Reaktionen nachgewiesen wurde^{3,11)}, wird über analoge Addukte 1,2-disubstituierter Komplexe unseres Wissens bisher nur in einem Fall – bei dem möglicherweise nicht typischen 1,2-Diphenylcyclobutadienkomplex – berichtet⁴⁾. Wir haben deshalb zunächst das Verhalten von **2b** untersucht. Die Oxidation von **2b** (Aceton/Wasser mit Argon gesättigt; 0°C) mit Cer(IV)-ammoniumnitrat (CAN) in Gegenwart von Dimethylmaleat (DMM) liefert spezifisch nur ein Addukt (**3b**), dessen Struktur durch die spektroskopischen Eigenschaften bestimmt wurde. Insbesondere die Symmetrie des ¹H-NMR-Spektrums und die fehlende Absorption im olefinischen Bereich schließen die Strukturen **A** und **B** aus. Die *endo*-Konfiguration wird durch die Umsetzung mit Brom, die in praktisch quantitativer Ausbeute zum Bromlacton **4b** und Methylbromid führt¹²⁾, nahegelegt.



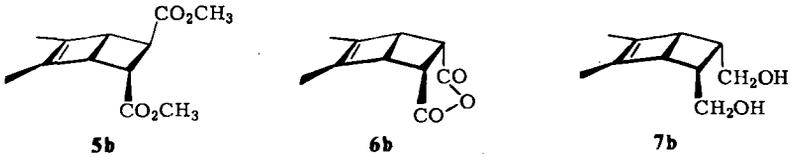
Die Struktur von **4b** folgt aus seinem ¹H-NMR-Spektrum (im Gegensatz zu **3b** zwei verschiedene Methylgruppen, nur eine Estermethylgruppe) und dem IR-Spektrum (je eine Carbonylbande typisch für Ester und Fünfringlacton).

¹⁰⁾ Eine Diskussion findet man bei: E. K. G. Schmidt, L. Brener und R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 3240 (1970).

¹¹⁾ J. C. Barborak und R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 3080 (1967); J. C. Barborak, L. Watts und R. Pettit, ebenda **88**, 1328 (1966).

¹²⁾ Über die Methode der Strukturzuordnung durch Bildung von Halogenlactonen: H. Lepper, Dissertation, Univ. Köln 1967; G. Grün, Dissertation, Univ. Köln 1971; R. T. Arnold, M. de Moura Campos und K. L. Lindsay, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1044 (1953); P. N. Craig und I. H. Witt, ebenda **72**, 4925 (1950); K. Alder und G. Jacobs, Chem. Ber. **86**, 1528 (1953); K. Biethan und H. Musso, ebenda **97**, 2282 (1964); O. Diels und K. Alder, Liebigs Ann. Chem. **460**, 98 (1938); E. LeGoff und S. Oka, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 5667 (1969).

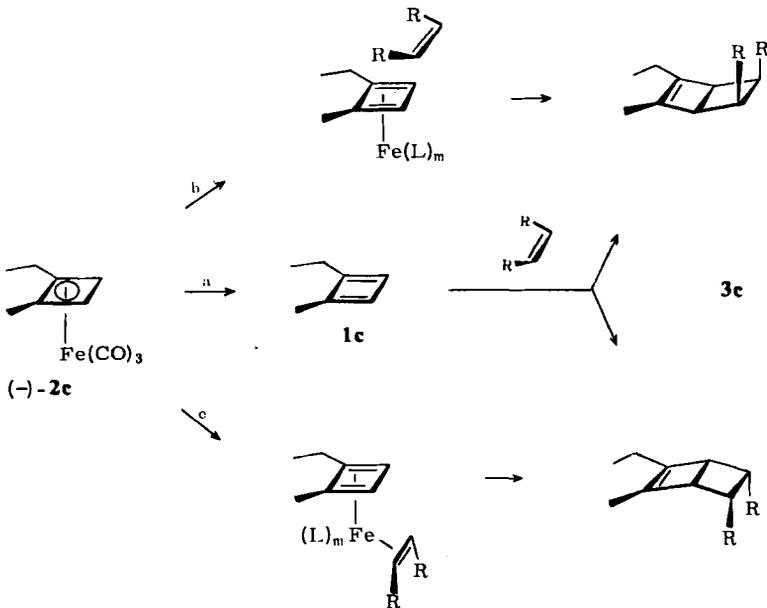
Sowohl die Regioselektivität der Adduktbildung ($<2\%$ A und B; $^1\text{H-NMR}$) als auch die Stereoselektivität ($<2\%$ 5b, $<2\%$ C; GC) sind hoch. Analog dazu bleibt bei der Adduktbildung mit Dimethylfumarat (DMF) die *trans*-Geometrie des Olefins erhalten: man isoliert 5b frei von 3b ($<1\%$; GC).



Bei der Oxidation von 2b in Gegenwart von Maleinsäureanhydrid (MSA) wird als Hauptprodukt wiederum ein symmetrisches Addukt (6b) gefunden, wobei die Bildung kleiner Mengen ($<5\%$) isomerer Addukte (analog A und B) nicht ausgeschlossen werden kann. Das Anhydrid wurde – da sich seine Reinigung als schwierig erwies – mit Lithium-aluminiumhydrid zu dem auch von 3b aus zugänglichen Diol 7b reduziert. Damit ist für 6b die *endo*-Konfiguration gesichert.

Reaktionswege bei der Adduktbildung mit optisch aktivem 2c

Schema 1 zeigt die bei der Oxidation von chiralem 2c möglichen Reaktionswege zur Bildung des mit DMM zu erwartenden Adduktes¹³⁾. Wird bei der Oxidation freies Cyclobutadien 1c gebildet (Weg a), so muß aus diesem nichtchiralen Zwischenprodukt race-



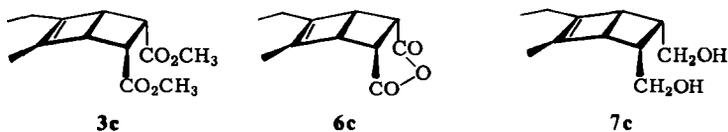
Schema 1. Oxidation von (-)-2c in Gegenwart von Dimethylmaleat ($\text{R} = \text{CO}_2\text{CH}_3$)

¹³⁾ Zahl (m) und Art (CO, NO_3^- , ect.) der Liganden L, die Größe der formalen Ladung am Eisenatom und die Art der Bindung zum Ring sind nicht bekannt und für unsere Untersuchung ohne Bedeutung.

misches **3c** entstehen, weil der Angriff des DMM auf Unter- und Oberseite des Cyclobutadiens gleich wahrscheinlich ist. Erfolgt der Angriff des DMM auf ein noch an Eisen gebundenes Cyclobutadien (Weg b), so erwartet man die bevorzugte Annäherung von der weniger gehinderten Seite und damit Bildung eines optisch aktiven Adduktes. Werden koordinative Bindungen zwischen DMM (Doppelbindung oder Carbonylgruppen) und einer oxidierten Form des Komplexes ausgebildet (Weg c), so erwartet man ebenfalls bevorzugte Bildung eines der enantiomeren Addukte – wobei es gleichgültig ist, ob synchrone oder schrittweise Bindungsbildung erfolgt. Mit Hilfe des chiralen **2c** läßt sich also entscheiden, ob freies Cyclobutadien auftritt. Da wir die zur Erzielung der Chiralität nötigen *ortho*-Substituenten am Cyclobutadienring so gewählt haben, daß große sterische oder elektronische Einflüsse auf das reaktive Verhalten des Komplexes bzw. des Cyclobutadiens nicht zu erwarten waren, dürfte das Ergebnis für normale Cyclobutadiene allgemein gültig sein.

Spaltung von optisch aktivem **2c**

Bei der Oxidation von $(-)-2c$ in Gegenwart von DMM erhält man als einziges Addukt den Diester **3c**, dessen Struktur sich vor allem durch den spektroskopischen Vergleich mit dem Diester **3b** ergibt. **3c** (in Benzol) zeigte innerhalb der Fehlergrenze des Polari-meters ($\pm 0.003^\circ$) bei 579 bis 435 nm keine optische Rotation. Daß es sich bei dem optisch inaktiven **3c** tatsächlich um ein Racemat handelt, konnte $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch mit Hilfe eines chiralen Verschiebungsreagens nachgewiesen werden¹⁴⁾. Dabei beobachtet man die Aufspaltung des zufälligen Singulets der nichtäquivalenten Estermethylgruppen zu vier Singulets. Die allylische Methylgruppe wird zu einem Dublett und das Triplet der Äthylgruppe wird zu einem Paar von Triplets aufgespalten. Die Intensität enantio-toper Signale ist in allen Fällen 1 : 1. Wir prüften die Möglichkeit, daß reaktivere Dienophile das aus dem Komplex $(-)-2c$ in chiraler Umgebung freigesetzte Cyclobutadien in einem frühen Stadium abzufangen in der Lage sein könnten, sowohl mit MSA als auch mit Tetracyanäthylen (TCNE). Die relative Geschwindigkeit der Addition der drei Olefine an Cyclopentadien ist 1 (DMM): 10^4 (MSA): 10^8 (TCNE)¹⁵⁾ und sollte für **1c** eine ähnliche Steigerung aufweisen.

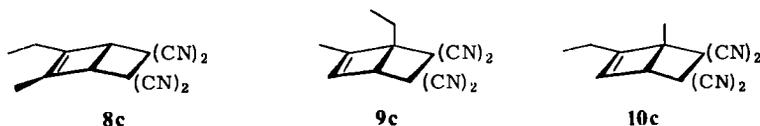


Das mit MSA erhaltene Addukt **6c** wurde zum Diol **7c** reduziert und das rohe Reaktionsgemisch durch Sublimation gereinigt. **7c** war ebenso wie **6c** sowohl optisch inaktiv als auch racemisch und zeigte gleiches Verhalten wie durch Kristallisation gereinigtes **7c**, das durch Reduktion der racemischen Addukte **3c** und **6c** zugänglich ist.

¹⁴⁾ Tris[3-(2,2,3,3,4,4,4-heptafluor-1-oxidobutyliden)-(+)campher-*O,O'*]europium(III); Willow Brook Laboratories Inc.; Eine Übersicht über die Anwendung dieser Methode findet man bei: A. F. Cockerill, G. L. Davies, R. C. Harden und D. M. Rackham, Chem. Rev. 73, 3183 (1973).

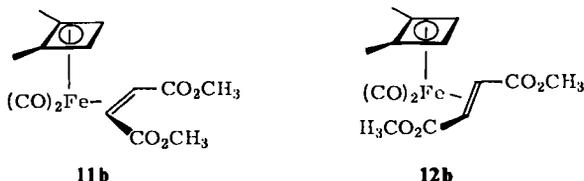
¹⁵⁾ J. Sauer, H. West und A. Mielert, Chem. Ber. 97, 3183 (1964).

Die Reaktion mit TCNE lieferte ein komplexes Reaktionsgemisch, aus dem die Addukte dünn-schichtchromatographisch abgetrennt wurden. Dieses Gemisch (**8c**:**9c**:**10c** \approx 2:1:1) zeigte keine optische Aktivität. Durch fraktionierende Kristallisation wurde daraus reines **8c**, reines **9c** und schließlich ein Gemisch von **9c** und **10c** gewonnen. Jede kristalline Fraktion und die jeweils anfallende Mutterlauge waren optisch inaktiv. Die zurückbleibende Mutterlauge ($\approx 20\%$ des ursprünglich eingesetzten Gemisches) enthielt neben nicht identifizierten Verunreinigungen nur sehr wenig Addukt und war ebenfalls inaktiv. Eine Prüfung, ob es sich bei dem optisch inaktiven **8c** um ein racemisches Produkt handelte, war mit dem chiralen Shiftreagenz nicht möglich, da keine Aufspaltung der Signalgruppen erfolgte¹⁶⁾. Da zumindest für die unsymmetrischen Bicyclohexene **9c** und **10c** (sollten sie in chiraler Form gebildet worden sein) eine von Null doch wesentlich verschiedene Rotation erwartet wird, dürften auch in diesem Fall die Addukte racemisch sein.



Die Spaltung des Dicarbonylkomplexes **11b**

Die Bildung racemischer Bicyclohexene zeigt, daß ein externes Dienophil offenbar nur mit dem bereits freien Cyclobutadien reagiert – deshalb untersuchten wir das Verhalten des Komplexes **11b**, in dem das Dien und das Dienophil mit dem gleichen Zentralatom koordinieren und somit die Reaktionspartner wenigstens zu Beginn der Oxidation unmittelbare Nachbarn sind¹⁷⁾.



Die Dicarbonylkomplexe **11b** und **12b** wurden nach der Methode von Pettit²⁾ durch Belichten von **2b** in Gegenwart von DMM oder DMF erhalten. Ihre Strukturen sind durch die spektroskopischen Eigenschaften gesichert. Zerlegung von **11b** (**12b**) mit CAN führt zu dem bekannten Addukt **3b** (**5b**), wobei die Adduktbildung stark von der Verdünnung der Lösung von **11b** abhängt. Bei Oxidation in stark verdünnter Lösung ist **3b** als Reaktionsprodukt auch gaschromatographisch nicht mehr nachzuweisen, lediglich das DMM des Komplexes läßt sich fast quantitativ zurückgewinnen. Führt man die Oxidation einer verdünnten Lösung von **11b** in Gegenwart von zugesetztem DMM durch,

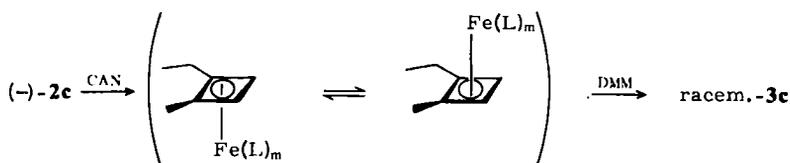
¹⁶⁾ Die Kontaktwechselwirkung der vier Cyangruppen mit dem Eu-Komplex, die im wesentlichen über eine lineare Anordnung $-\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{Eu}$ zustande kommt [R. E. Davies, M. R. Willcott III, R. E. Lenkinski, W. von E. Doering und L. Birladeau, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 6846 (1973)], erzwingt vermutlich einen Aufenthalt des Shiftreagenz am „nichtchiralen Ende“ des Moleküls.

¹⁷⁾ Dieser Versuch ist die Erweiterung eines Experiments²⁾, das einen Ligandenaustausch am Eisen während der Oxidation nicht ausschloß.

so steigt die Adduktausbeute wieder. Diese Befunde lassen nur den Schluß zu, daß auch die in räumlicher Nähe befindlichen Reaktionspartner während der Oxidation völlig voneinander getrennt werden und die um das freie **1b** mit DMM dann konkurrierenden Reaktionen offensichtlich schneller sind als die Cycloaddition.

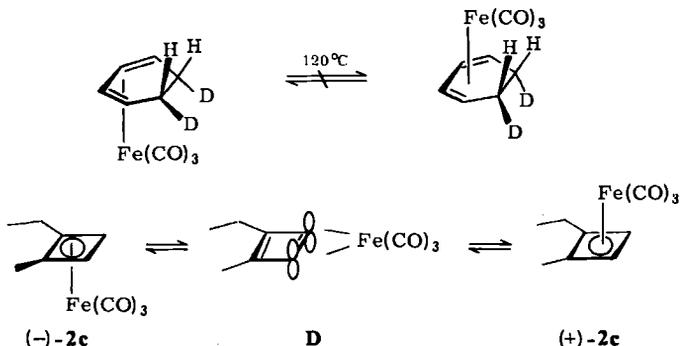
Diskussion alternativer Erklärungen

Obwohl wir eine Racemisierung des optisch aktiven **2c** unter den Bedingungen der Oxidation ausgeschlossen haben – nach Umsetzung mit einem Überschuß CAN zurückgewonnenes (–)-**2c** zeigte unveränderte Drehung – ist denkbar, daß in einer oxidierten Form des Komplexes (Schema 2) eine Racemisierung erfolgt. Alle Addukte wären dann racemisch, gleichgültig auf welchem Wege sie gebildet würden. Eine Racemisierung des Komplexes kann nur durch eine Wanderung der Fe(L)_m -Gruppe von der Unterseite zur



Schema 2. Intramolekulare Racemisierung eines Zwischenproduktes

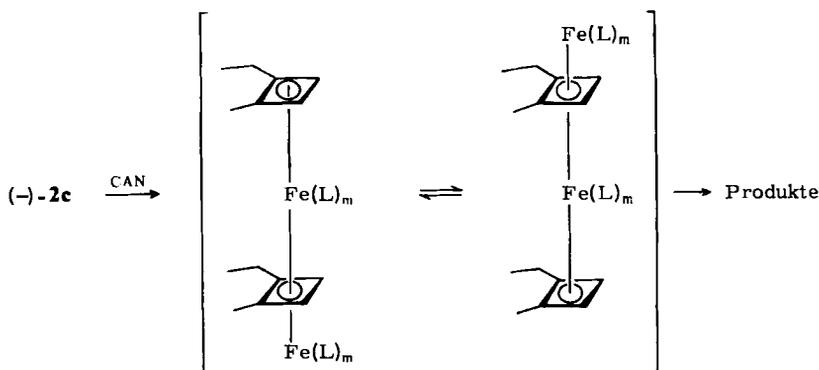
Oberseite des Cyclobutadiens erfolgen. Der analoge Prozeß wird bei (–)-**2c** selbst bei 200°C nach 50 Stunden nicht beobachtet (Racemisierung <2%)⁷⁾. Auch im Tricarbonyl-(1,3-cyclohexadien)isen wurde nach 5 Stunden bei 120°C diese Isomerisierung nicht beobachtet¹⁸⁾, obwohl der freie Ligand im Gegensatz zum Cyclobutadien **1c** völlig stabil ist und die partielle Lösung von $\text{Fe}(\text{CO})_3$ vom Dien geringere Energie erfordern sollte. Offensichtlich wird die Eisentricarbonylgruppe durch seitliche Bindung an die π -Orbitale



des Diens (z. B. in **D**) nicht nennenswert stabilisiert. Die Oxidation der Komplexe ist ein auch bei 0°C sehr schneller Vorgang: wir fanden, daß Oxidation von **2b** und Adduktbildung mit DMM nach weniger als 10 s beendet ist. Um die Bildung racemischer Addukte nach Schema 2 zu erklären, muß sich das hypothetische Zwischenprodukt bei 0°C min-

destens 200 000 mal schneller racemisieren als $(-)-2c$ bei 200°C ¹⁹⁾. Bei gleicher Temperatur (0°C) müßte die Racemisierung des Zwischenproduktes sogar $10^{14} - 10^{18}$ mal ($\Delta\Delta G^\ddagger = 18 - 22$ kcal/mol) schneller verlaufen als bei $2c$ ²⁰⁾! Einen so großen Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit strukturell gleichartiger Verbindungen bei einer degenerierten thermischen Umlagerung halten wir für sehr unwahrscheinlich.

Eine zweite Möglichkeit der Racemisierung des Komplexes während der Oxidation zeigen wir in Schema 3: durch Angriff einer oxidierten Form des chiralen Komplexes auf einen zweiten, könnte ein Sandwich-Komplex entstehen, dessen schnelle Racemisierung



Schema 3. Intermolekulare Racemisierung eines Zwischenproduktes

durch Wanderung der unteren $\text{Fe}(\text{L})_m$ -Gruppe zur Oberseite oder (nicht gezeigt) Verlust der $\text{Fe}(\text{L})_m$ -Gruppe vorstellbar ist. In beiden Fällen müßten racemische Addukte entstehen. Die oxidative Kopplung zweier Komplexe auf der Unterseite führt zu chiralen Molekülen, denen die in Schema 1 für $(-)-2c$ vorgestellten Möglichkeiten offenstehen.



Als bimolekularer Prozeß sollte der über den Sandwich-Komplex verlaufende Anteil der Reaktion bei niedriger Konzentration von $(-)-2c$ stark reduziert werden. Wir haben deshalb $(-)-2c$ in stark verdünnter Lösung in Gegenwart von DMM oxidiert. Das nur in geringer Ausbeute isolierte $3c$ erwies sich als racemisch.

¹⁹⁾ Wenn sich – von uns nicht erkannt – $(-)-2c$ bei 200°C nach 50 h zu 2% racemisiert, benötigt es 2.05×10^6 s, um sich zu 90% zu racemisieren. Unter der pessimistischen Annahme, daß 10% optischer Aktivität im Addukt $3c$ nicht erkannt wurden, hätte die Reaktion von DMM (nach Weg b oder c) mit einem zu 90% racemischen Zwischenprodukt – es hatte 10 s Zeit, sich soweit zu isomerisieren – erfolgen können.

²⁰⁾ Weist die – hypothetische – Racemisierung von $(-)-2c$ eine Aktivierungsenergie von 40 (30) kcal/mol auf, so wird sie bei 0°C 3.9×10^{13} (1.6×10^{10}) mal langsamer verlaufen als bei 200°C .

Die Selektivität des Cyclobutadiens **1b** bei *Diels-Alder*-Reaktionen

Bei der Oxidation von **2b** (Aceton, 20°C) in Gegenwart von DMM und DMF (50:1) erhält man die Addukte **3b** und **5b** im Verhältnis 1:3.5 (GC), d. h., **1b** reagiert 175mal schneller ($\Delta G^\ddagger = 3$ kcal/mol) mit DMF als mit DMM. Bei der entsprechenden Reaktion des Cyclopentadiens fanden wir ein Geschwindigkeitsverhältnis von 118:1 zugunsten von DMF²¹⁾. Die enorme Reaktivität und die unerwartete Selektivität von **1b** wird bei einem Vergleich mit Cyclopentadien und 9,10-Dimethylanthracen deutlich. Während die *Diels-Alder*-Addition von DMM an **1b** in weniger als 10 s beendet ist, würde Cyclopentadien unter gleichen Bedingungen 7 Tage und 9,10-Dimethylanthracen 30 Jahre benötigen²²⁾. Gemessen an diesem Unterschied ($\leq 1:6 \times 10^4:9 \times 10^7$) variiert die Selektionsfähigkeit zwischen DMF und DMM in dieser Reihe aber nur unwesentlich 175:118:1460²³⁾.

Schlußfolgerungen

Unsere Untersuchungen legen den Schluß nahe, daß freies Cyclobutadien für das Auftreten racemischer Addukte verantwortlich ist und selbst unter den bei der Zerlegung herrschenden aggressiven Bedingungen (sehr saure Lösung, Anwesenheit eines starken Oxidationsmittels) für kurze Zeit lebensfähig ist. Die wie bei unsubstituiertem **1a**³⁾ auch bei **1b** und **1c** stereospezifisch verlaufenden Reaktionen können als Hinweis auf das Vorliegen eines Singulett-Cyclobutadiens gewertet werden. Die erstaunlich hohe Selektivität bei der Adduktbildung mit DMM und DMF²⁴⁾ zeigt allerdings klar, daß Cyclobutadien in seiner Reaktivität weit vom Verhalten solcher Spezies entfernt ist, bei denen Diffusion zum Reaktionspartner der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist²⁵⁾. Dies gilt sicherlich für schwache (DMM, DMF) und mäßig aktive (MSA) Dienophile. Doch könnten Umsetzungen mit dem hochreaktiven TCNE^{4,9)} und Cyclopentadienonen^{1a)} sich möglicherweise bereits in diesem Geschwindigkeitsbereich abspielen. Der Verlust der Regiospezifität bei der Adduktbildung von **1c** beim Übergang zu dem sehr reaktiven Dienophil TECÄ zeigt, daß Diphenylcyclobutadien (**1d**), bei dem dieses Verhalten zum ersten Mal beobachtet wurde, keinen Sonderfall darstellt, wie aufgrund der berechneten starken Wechselwirkung zwischen Vierring und Phenylgruppen²⁶⁾ hätte vermutet werden können.

Akzeptiert man die von *Pettit* und *Dewar* vertretene Auffassung, daß Cyclobutadiene im Singulett-Grundzustand als zwei im thermischen Gleichgewicht befindliche Diene mit alternierenden Einfach- und Doppelbindungen vorliegen^{4,24,27)}, dann zeigt der

²¹⁾ Das bei früheren Untersuchungen von *Sauer* und Mitarbeitern UV-spektroskopisch bestimmte Verhältnis ist – zufällig – ebenfalls 118:1¹⁵⁾.

²²⁾ Diese Berechnung benutzt die kinetischen Daten von l. c.¹⁵⁾. Die Konzentrationen von Dienophil und Dien sind gewählt worden wie für die Konkurrenzreaktionen von **1b** mit DMF und DMM. Die Reaktionszeiten beziehen sich auf 90% Umsatz.

²³⁾ Der Wert für 9,10-Dimethylanthracen ist aus den kinetischen Daten von l. c.¹⁵⁾ zugänglich.

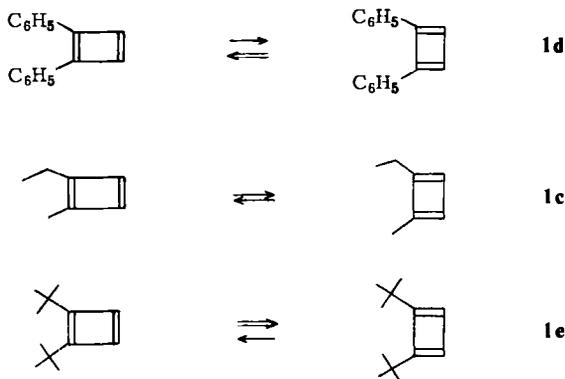
²⁴⁾ Die Selektivität des unsubstituierten Cyclobutadiens **1a** wurde bereits von *Pettit* mit $\approx 50:1$ angegeben²⁾. Wir fanden, daß die Konkurrenzgeschwindigkeitskonstante ähnlich hoch ist wie bei **1b**.

²⁵⁾ Diese Möglichkeit wird von *G. Maier* diskutiert: l. c.^{1a)}, S. 502.

²⁶⁾ *M. J. S. Dewar, M. C. Cohen* und *N. Trinajstić*, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 3437 (1971).

²⁷⁾ Die in jüngster Zeit vorgenommenen Messungen an alkylsubstituierten Cyclobutadienen stehen im Einklang mit dieser Hypothese^{1b, 1c, 1d)}, während spektroskopische Untersuchungen an unsubstituiertem **1a** zu einem anderen Schluß kommen^{1b, 1f)}.

Verlauf der Reaktionen von **1c**, **1d** und **1e** mit TCNE bzw. Cyclopentadienon²⁸⁾, daß durch Wahl der *ortho*-Substituenten eine Verschiebung des Gleichgewichts zwischen dem 1,2- und 1,4-Isomeren möglich ist. Während in **1e** die voluminösen *tert*-Butylgruppen dieses Gleichgewicht auf die Seite des weniger gespannten 1,4-Isomeren verschieben^{1a)}, und durch elektronische Effekte der Phenylgruppen in **1d** das 1,2-Isomere deutlich bevorzugt wird (7 : 1)^{4, 24)}, ist bei **1c** keine Präferenz zugunsten eines Isomeren festzustellen.



Experimenteller Teil

Schmp. und Sdpp.: unkorrigiert. – IR-Spektren: Gitterspektrometer 325 (Perkin-Elmer). – Drehwinkel: Polarimeter 141 (Perkin-Elmer); Konzentration in g Substanz pro ml Lösung. – ¹H-NMR-Spektren: Modell A-60 (Varian); chem. Verschiebungen mit TMS als innerem Standard, $\delta = 0.00$ ppm. – Massenspektren: Modell CH-5 (Varian-MAT); bei 70 eV. – GC-Trennungen: Modell 90 P (Varian); Säule A: 1 m · 1/4", 10% Silikonöl SE-30; Säule B: 1 m · 1/4", 10% DEGS; Trägermaterial: Chromosorb P, 60/80 mesh. – GC-Analysen: Research-Chromatograph (FI-Detektor) (Hewlett-Packard); Säule C: 2 m · 1/8", 10% Silikonöl DC-200; Säule D: 2 m · 1/8", 10% DEGS; Säule E: 2 m · 1/8", 10% Carbowax 20 M; Trägermaterial: Chromosorb P, 45/60 mesh.

5,6-Dimethyl-(1r-H,4c-H)-bicyclo[2.2.0]hex-5-en-2t,3t-dicarbonsäure-dimethylester (3b): Zu einer mit Argon gesättigten Lösung von 4.10 g (18.6 mmol) **2b** und 12.0 g (83.3 mmol) Dimethylmaleat (DMM) in 200 ml Methanol wurde bei 0°C unter Rühren festes Cer(IV)-ammoniumnitrat (CAN) gegeben, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Nach Zugabe von 500 ml Wasser wurde mit Äther extrahiert (zweimal 150 ml), die organische Phase mit Wasser gewaschen (zweimal 100 ml) und getrocknet (MgSO₄). Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde DMM über eine Vigreuxkolonne abdestilliert (Sdp. 43°C, 0.4 Torr) und der Rückstand mit Äther an Silicagel (Merck 60) chromatographiert. Man erhielt 1.4 g (34%) fast reines Addukt **3b**. Eine analytische Probe wurde durch präparative Gaschromatographie (Säule A bei 130°C, dann Säule B bei 150°C) und anschließende Mikrodestillation (Badtemp. 65°C, 0.001 Torr) erhalten. Schmp. 12°C.

IR (CCl₄): 2950 (C–H), 1750 (C=O), 1435 (C–H), 1205, 1178, 1163 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 3.55$ ppm (s, 2 OCH₃), 3.43–3.17 (m, 4 Cyclobutanprotonen), 1.67 (s, 2 CH₃). – MS: *m/e* = 224 (2%, M⁺), 165 (43, M⁺ – CO₂CH₃), 59 (100, CO₂CH₃⁺).

²⁸⁾ Die Möglichkeit, daß die Bildung isomerer Addukte mit hochreaktiven Dienophilen auf einem Wechsel im Additionsmechanismus (z. B. ionische Zwischenstufen) beruht, ist zwar nicht auszuschließen, aber nach Untersuchungen von Pettit²⁾ als unwahrscheinlich anzusehen.

5,6-Dimethyl-(1*r*-H,4*c*-H)-bicyclo[2.2.0]hex-5-en-2*c*,3*t*-dicarbonsäure-dimethylester (**5b**): Durch Umsetzung von **2b** (0.112 g, 0.505 mmol) und Dimethylfumarat (1.10 g, 7.64 mmol) in 60 ml Aceton (gleiche Resultate in Methanol) wurden (Aufarbeitung und Reinigung wie bei **3b**) 0.040 g (33%) **5b** als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten.

IR (CCl₄): 2950 (C–H), 1738 (C=O), 1436 (C–H), 1205, 1165 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.67 ppm (s, OCH₃), 3.60 (s, OCH₃), 3.60–2.85 (m, 4 Cyclobutanprotonen), 1.71 (verbr. s, CH₃), 1.57 (verbr. s, CH₃). – MS: wie bei **3b**.

C₁₂H₁₆O₄ (224.3) Ber. C 64.27 H 7.19

3b: Gef. C 64.09 H 7.20

5b: Gef. C 64.20 H 7.10

5,6-Dimethyl-(1*r*-H,4*c*-H)-bicyclo[2.2.0]hex-5-en-2*t*,3*t*-dicarbonsäureanhydrid (**6b**) und -2*t*,3*t*-dimethanol (**7b**): Nach Umsetzung von 0.400 g **2b** (1.82 mmol) und 1.00 g (10.2 mmol) Maleinsäureanhydrid (MSA) in 40 ml Aceton mit CAN (s. bei **3b**) und Zugabe von Wasser wurde mit Methylchlorid extrahiert und durch Kieselgel filtriert. Das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) zeigte neben MSA (δ = 6.95 ppm) die Signale des Addukts bei δ = 3.80–3.40 ppm (m, 4 Cyclobutanprotonen), 1.75 (s, 2CH₃). Das Gemisch wurde in 40 ml Äther mit 3.0 g LiAlH₄ 18 h bei Rückflußtemp. gehalten. Nach Zugabe von 300 ml Wasser wurde fünfmal mit 100 ml Äther extrahiert und Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wurde in ≈ 20 ml Benzol aufgenommen und dreimal mit je 10 ml Wasser gewaschen (Entfernung von Butandiol). Nach Abziehen des Benzols wurde aus CCl₄ umkristallisiert. Man erhielt 0.121 g Diol **7b** (40%, bez. auf **2b**). Schmp. 123°C.

IR (KBr): 3370 (br, O–H), 2965, 2940, 2905 (C–H), 1026 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.97 ppm (s, 2 OH), 3.7 (m, 2CH₂O), 2.9 (m, 4 Cyclobutanprotonen), 1.61 (s, 2CH₃).

C₁₀H₁₆O₂ (168.2) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 70.85 H 9.28

Durch LiAlH₄-Reduktion wurde aus dem Diester **3b** das gleiche Diol **7b** (80%) erhalten.

5*c*-Brom-6*t*-hydroxy-3*t*-methoxycarbonyl-5,6-dimethyl-(1*r*-H,4*c*-H)-bicyclo[2.2.0]hexan-2*c*-carbonsäure-lacton (**4b**): **3b** (7.70 mg, 0.0344 mmol) in 0.3 ml CCl₄ und 0.22 ml Benzol wurden in einem NMR-Röhrchen bei –40°C unter Argon mit einer Lösung von 5.50 mg Brom (0.0344 mmol) in CCl₄ überschichtet. Man ließ unter Schütteln auftauen und bis auf –10°C erwärmen, wobei die Farbe des Broms schnell verschwand. Das ¹H-NMR-Spektrum der Lösung zeigte Signale bei δ = 3.8–3.2 ppm (m, 4 Cyclobutanprotonen), 3.69 (s, OCH₃), 1.78 (s, CH₃), 1.72 (s, CH₃), 2.62 (s, CH₃Br). Das Singulett bei δ = 2.62 ppm zeigte gleiche Intensität wie das der Methoxygruppe. Zugabe von Methylbromid erhöht die Intensität. Das aus der übersättigten CCl₄-Lösung ausfallende Bromlacton **4b** lieferte nach Kristallisation aus Äther 8.0 mg farblose Kristalle (80%). Schmp. 142°C.

IR (CCl₄): 3000, 2955 (C–H), 1799 (Fünfring-lacton), 1740 (Ester-C=O), 1435 (C–H), 1050 cm⁻¹.

C₁₁H₁₃BrO₄ (289.1) Ber. C 45.70 H 4.53 Gef. C 45.61 H 4.47

5-Äthyl-6-methyl-(1*r*-H,4*c*-H)-bicyclo[2.2.0]hex-5-en-2*t*,3*t*-dicarbonsäure-dimethylester (**3c**): Bei Oxidation von racem. **2c** (0.234 g, 1.0 mmol) und 7.20 g DMM (50 mmol) in 40 ml Methanol wurden 0.087 g gaschromatographisch reines **3c** als viskose, farblose Flüssigkeit erhalten (37%).

IR (CCl₄): 2970, 2950 (C–H), 1750 (C=O), 1435 (C–H), 1203, 1163, 1085 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.52 ppm (s, 2OCH₃), 3.6–2.9 (m, 4 Cyclobutanprotonen), 2.22 (q, CH₂), 0.99 (t, J = 7.2 Hz; CH₃), 1.71 (verbr. s, CH₃); diastereotope Aufspaltung der Äthylgruppe. – MS: m/e = 238 (8%, M⁺), 179 (64, M⁺ – CO₂CH₃), 59 (51, CO₂CH₃⁺).

C₁₃H₁₈O₄ (238.3) Ber. C 65.53 H 7.61 Gef. C 65.42 H 7.58

5-Äthyl-6-methyl-(1*r*-H,4*c*-H)-bicyclo[2.2.0]hex-5-en-2*t*,3*t*-dicarbonsäureanhydrid (**6c**) u. -2*t*,3*t*-dimethanol (**7c**): Darstellung von **6c** wie bei **6b**. Das ¹H-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches

(CDCl₃) zeigte die Signale des Adduktes bei $\delta = 3.80\text{--}3.40$ ppm (m, 4 Cyclobutanprotonen), 2.15 (q, $J = 7.2$ Hz; CH₂), 1.70 (s, CH₃), 1.08 (t, CH₃). Die Darstellung (aus **3c** oder **6c**) und Reinigung von **7c** erfolgte wie für **7b** beschrieben. Schmp. 83°C.

IR (KBr): 3400 (br, O-H), 2965, 2930 (C-H), 1022 cm⁻¹. - ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 4.32$ ppm (s, 2OH), 3.7 (m, 2CH₂O), 2.9 (m, 4 Cyclobutanprotonen), 2.10 (q, $J = 7.2$ Hz; CH₂), 1.64 (verbr. s, CH₃), 0.99 (t, CH₃). Zusätzliche diastereotope Aufspaltung der Signale der Äthylgruppe.

C₁₁H₁₈O₂ (182.3) Ber. C 72.49 H 9.95 Gef. C 72.45 H 9.52

*5-Äthyl-6-methyl-(1*r*-H,4*c*-H)-bicyclo[2.2.0]hex-5-en-2,2,3,3-tetracarbonitril (8c)*: Zu einer mit Argon entgasten Lösung von 2.34 g (10 mmol) **2c** und 1.83 g (14.3 mmol) TCNE in 130 ml Aceton und 10 ml Wasser wurde bei 0°C langsam festes CAN bis zu beendeter Gasentwicklung zugefügt. Während der Zugabe wurden 2.00 g (15.6 mmol) TCNE in kleinen Portionen zur gut gerührten Lösung gegeben. Nach Zugabe von 350 ml Wasser wurde mit 350 ml Äther extrahiert. Die organische Phase wurde je zweimal mit 150 ml gesättigter Natriumhydrogensulfidlösung und 50 ml Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Benzol/Äther (1:1) an Kieselgel chromatographiert, wobei unpolare Verunreinigungen eluiert werden. Mit Benzol/Acetonitril (4:1) wurde das leicht verunreinigte Gemisch der Addukte **8c**, **9c** und **10c** ($\approx 2:1:1$; 1.10 g; 50%) eluiert. Kristallisation aus Äther lieferte reines **8c** (350 mg). Schmp. 132°C.

IR (KBr): 2250 (C≡N), 1666 (C=C) cm⁻¹. - ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.95$ ppm (m, 2 Cyclobutanprotonen), 2.45 (q, $J = 7.5$ Hz; CH₂), 2.06 (verbr. s, CH₃), 1.20 (t, CH₃). - MS: $m/e = 222$ (23%, M⁺), 180 (34, M⁺ - HCN), 94 (41, M⁺ - TCNE), 79 (100, M⁺ - TCNE - CH₃).

*1*r*-Äthyl-6-methyl-(4*c*-H)-bicyclo[2.2.0]hex-5-en-2,2,3,3-tetracarbonitril (9c)*: Aus den bei der Isolierung von **8c** anfallenden Mutterlaugen wurde unter Zusatz von Aktivkohle 0.25 g eines 1:1-Gemisches von **9c** und **10c** erhalten (Schmp. 90-100°C). Kristallisation aus Äther gab 0.065 g reines **9c**. Schmp. 128°C.

IR (KBr): 3070 (=C-H), 2252, 2245 (C≡N), 1630 (C=C) cm⁻¹. - ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 6.38$ ppm (m, =CH), 3.77 (m, 1 Cyclobutanproton), 2.11 (q, $J = 7.3$ Hz; CH₂), 2.05 (enges m, CH₃), 1.00 (t, CH₃). Diastereotope Aufspaltung der Signale der Äthylgruppe. - MS: $m/e = 222$ (10%, M⁺), 180 (22, M⁺ - HCN), 94 (50, M⁺ - TCNE), 79 (100, M⁺ - TCNE - CH₃).

C₁₃H₁₀N₄ (222.3) Ber. C 70.26 H 4.54 N 25.21

8c: Gef. C 70.66 H 4.66 N 24.63

9c: Gef. C 70.49 H 4.74 N 24.73

*6-Äthyl-1*r*-methyl-(4*c*-H)-bicyclo[2.2.0]hex-5-en-2,2,3,3-tetracarbonitril (10c)*: ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 6.38$ ppm (m, =CH), 3.78 (m, 1 Cyclobutanproton), ≈ 2.20 (q, CH₂), 1.70 (s, CH₃), 1.23 (t, $J = 7.4$ Hz; CH₃); im Gemisch mit **9c** ($\approx 1:1$). - MS: praktisch übereinstimmend mit dem von **9c**.

Zerlegung von (-)-2c in Gegenwart von DMM: Zu einer Lösung von 0.428 g (1.83 mmol) (-)-**2c**⁷⁾ und 10 g (69.4 mmol) DMM in 100 ml Methanol wurde festes CAN bis zum Ende der CO-Entwicklung gegeben und wie beschrieben aufgearbeitet. Man erhielt 180 mg reines Addukt (41%). Spektroskopische Daten wie für racem. **3c**. Rotation einer benzolischen Lösung ($c = 0.140$; 10-cm-Küvette): $\alpha_{579} = 0.001^\circ$, $\alpha_{546} = 0.002^\circ$, $\alpha_{436} = -0.001^\circ$, $\alpha_{404} = 0.001^\circ$, $\alpha_{365} = -0.003^\circ$.

Im ¹H-NMR-Spektrum ([D₆]Benzol) beobachtet man Verschiebung und Aufspaltung der Signale im Verhältnis (1 ± 0.07): 1 (Mittelwert aus 10 Integrationen) auf Zusatz von chiralem Shiftreagenz¹⁴⁾ (≈ 1.3 fache molare Menge): $\delta = 3.48$ ppm (s, 2OCH₃) → 5.06 (s), 4.95 (s), 4.88 (s), 4.77 (s); $\delta = 1.78$ ppm (verbr. s, CH₃) → 2.88 (verbr. s), 2.95 (verbr. s); $\delta = 1.01$ ppm (t, $J = 7.3$ Hz; CH₃) → 1.73 (t, $J = 7.3$ Hz); 1.70 (t, $J = 7.3$ Hz). Gleiches Verhalten bei racem. **3c**.

Zerlegung von (-)-2c in Gegenwart von MSA: Das bei der Zerlegung von 2.50 g (10.7 mmol) (-)-2c in Gegenwart von 2.17 g (22.1 mmol) MSA in 150 ml Methanol erhaltene Addukt wurde mit LiAlH_4 reduziert. Nach der für racem. 7c beschriebenen Methode erhielt man durch fraktionierende Sublimation 0.660 g Diol 7c (36%, $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelte Reinheit 95%). Die Rotation einer benzolischen Lösung ($c = 0.24$) in einer 10-cm-Küvette betrug: $\alpha_{579} = -0.003^\circ$, $\alpha_{435} = -0.002^\circ$. Bei Zugabe von chiralem Shiftreagenz (1.45fache molare Menge) tritt eine Aufspaltung ($1 \pm 0.07:1$) und Verschiebung der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($[\text{D}_6]$ -Benzol) ein: $\delta = 1.54$ ppm (verbr. s, CH_3) \rightarrow 2.82 (verbr. s), 2.67 (verbr. s); $\delta = 0.91$ ppm (t, $J = 7.5$ Hz; CH_3) \rightarrow 1.85 (t, $J = 7.5$ Hz), 1.72 (t, $J = 7.5$ Hz). Gleiches Verhalten des racem. Diols.

Zerlegung von (-)-2c in Gegenwart von TCNE: Durchführung wie für racem. 8c. Nach säulenchromatographischer Reinigung erhielt man 1.23 g Adduktgemisch. Rotation einer Lösung in Acetonitril ($c = 0.25$; 10-cm-Küvette): $\alpha_{579} = -0.003^\circ$, $\alpha_{545} = -0.003^\circ$, bei kürzeren Wellenlängen keine Transparenz wegen farbiger Verunreinigungen. Fraktionierende Kristallisation aus Äther unter Zusatz von Aktivkohle gab reines 8c und 9c sowie eine Mischung von 9c und 10c – insgesamt 0.98 g kristallines Material. Weder die einzelnen Fraktionen noch die jeweils anfallenden Mutterlaugen zeigten optische Aktivität (d. h.: $\alpha_{579} = \pm 0.003^\circ$). Das zurückbleibende, stark gefärbte Öl (0.2 g) enthielt nur noch wenig Addukt ($^1\text{H-NMR}$) und zeigte: $\alpha_{579} = -0.006^\circ$.

Darstellung von Dicarbonyl(1,2-dimethylcyclobutadien)(maleinsäure-dimethylester)eisen (11b): Eine mit Argon gesättigte Lösung von 0.338 g 2b (1.54 mmol) und 1.00 g DMM (6.0 mmol) in 25 ml Benzol/Pentan (1:3) wurde bei 10°C 30 min belichtet (Pyrex-Filter, Philips-HPK 125 Quecksilberdampflampe). Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde an Kieselgel chromatographiert (Äther/Benzol, 2:8). Nach unverändertem 2b (0.17 g) wurden 0.84 g 11b eluiert. Nach erneuter Chromatographie und Molekulardestillation (50°C , 0.001 Torr) wurde reines 11b (0.080 g; 31% bez. auf nicht zurückgewonnenes 2b) als hellgelbes Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 3.62$ ppm (s, 2OCH_3), 3.55 (s, 2H), 3.12 (s, 2H), 1.27 (s, 2CH_3). – IR ($[\text{D}_6]$ Benzol): 2016, 1969 ($\text{C}\equiv\text{O}$), 1740, 1710 ($\text{C}=\text{O}$), 1145 cm^{-1} .

Dicarbonyl(1,2-dimethylcyclobutadien)(fumarsäure-dimethylester)eisen (12b): 0.222 g 2b (1.00 mmol) und 0.20 g DMF (1.38 mmol) in 250 ml Äther wurden 30 min (vgl. 11b) belichtet. Nach chromatographischer Reinigung und Molekulardestillation (60°C , 0.001 Torr) erhielt man ein hellgelbes Öl (0.120 g, 64% bez. auf nicht zurückgewonnenes 2b).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.09$ ppm (s, 1H), 3.88 (s, 2H), 3.72 (s, 1H), 3.69 (s, 2OCH_3), 1.88 (s, CH_3), 1.72 (s, CH_3). – IR ($[\text{D}_6]$ Benzol): 2014, 1968 ($\text{C}\equiv\text{O}$), 1710 ($\text{C}=\text{O}$), 1155 cm^{-1} .

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{FeO}_6$ (336.1) Ber. C 50.03 H 4.80 Fe 16.61

11b: Gef. C 49.81 H 4.93 Fe 16.47

12b: Gef. C 49.86 H 4.61 Fe 17.02

Oxidation von 11b: 11b (2.1, 10.3, 20.6, 41.2 und 103 mg) wurde in jeweils 5 ml Aceton (0°C , mit Argon gesättigt) mit 500 mg CAN oxidiert. Nach Zugabe von Wasser wurde mit 30 ml Äther/Benzol (1:1) extrahiert, getrocknet (MgSO_4) und auf 10 ml eingeeengt. Bei gaschromatographischer Analyse (Säule C und D) fand man DMM (0.4, 2.4, 4.7, 11 und 23 mg; ber.: 0.9, 4.4, 9, 18 und 44 mg) und Addukt 3b (0.00, 0.06, 0.13, 0.45 und 2.5 mg; ber.: 1.5, 7.3, 15, 29 und 73 mg). Wurden vor der Oxidation jeweils 500 mg DMM zugesetzt, erhöhte sich die Ausbeute an 3b (0.15, 1.1, 3.12, 8.6 und 12 mg). Die Empfindlichkeit des FI-Detektors war mit Lösungen bekannten Gehalts an 3b und DMM geeicht worden.

Abhängigkeit der Adduktbildung von der Oxidationszeit: 9.38 mg 2b (0.0426 mmol) und 100 mg DMM (0.69 mmol) in 0.65 ml Methanol wurden bei 0°C unter intensivem Rühren innerhalb von 5 s mit 0.65 ml einer eiskalten Lösung von CAN (140 mg, 0.255 mmol) in Methanol versetzt. Nach jeweils 10, 30, 60, 240 und 600 s wurde durch Zugabe einer Lösung von $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

(0.2 g) in 1 ml Wasser Ce^{IV} reduziert, 0.50 ml Hexan/Äther (1 : 1) zugefügt und mit Wasser auf 5.00 ml aufgefüllt. Die organische Phase wurde gaschromatographisch analysiert (Säule C, D). Ausgangsverbindung **2b** war in keiner der Proben enthalten ($<0.5\%$). Die Ausbeute an Addukt **3b** ($12 \pm 1\%$) war völlig unabhängig von der Reaktionszeit.

Zerlegung von (-)-2c in verdünnter Lösung: (-)-**2c** (0.811 g, 3.47 mmol) und DMM (100 g, 695 mmol) in 2000 ml Aceton (0°C, mit Argon gesättigt) wurde mit festem CAN bis zum Ende der Gasentwicklung versetzt. Die verlustreiche Aufarbeitung lieferte 43 mg racem. **3c**.

Oxidation von 2b in Gegenwart von DMM und DMF: Unter Rühren wurde eine Lösung von 3.75 mg **2b**, 20 mg DMF und 1000 mg DMM in 5 ml Aceton (25°C, mit Argon gesättigt) mit 100 mg CAN versetzt. Nach 2 min wurde mit Wasser versetzt, mit 15 ml Äther extrahiert, getrocknet (MgSO_4), eingeengt und gaschromatographisch analysiert (Säule D, E), Addukte **3b** und **5b** traten im Verhältnis 1 : 3.5 ± 0.2 auf. Die Adduktbildung mit DMF erfolgt 175 ± 10 mal schneller als mit DMM.

[453/74]