

Kleine Ringe, 36¹⁾

Versuche zur Darstellung von Tetramethyltetrahedran aus alicyclischen Vorstufen

Günther Maier*, Wolfram Mayer, Hans-Albrecht Freitag,
Hans Peter Reisenauer und Rainer Askani

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen 1

Eingegangen am 2. April 1981

Synthese sowie thermisches und photochemisches Verhalten von Verbindungen mit den Ringgerüsten **1** bzw. **3** werden beschrieben. Während erstere nach Standardverfahren zugänglich sind, fußt der präparative Zugang der Bicyclobutan-Derivate auf der mit SiO₂ oder Al₂O₃ in guter Ausbeute erreichbaren Isomerisierung von Diester **1b** zum Valenzisomeren **3b**. Bei der durch Erhitzen oder Photoanregung bewirkten Spaltung unterscheiden sich die Paare **1/3** nur geringfügig. Dies gilt selbst für Bestrahlungen in Argon bei 10 K. Unter diesen Bedingungen liefern die Anhydride **1a** und **3a** den gleichen Charge-transfer-Komplex **28a** zwischen Tetramethylcyclobutadien und Phthalsäureanhydrid. Ein direkter Nachweis von Tetramethyltetrahedran gelingt auf diese Weise nicht.

Small Rings, 36¹⁾

Attempts to Synthesize Tetramethyltetrahedrane from Alicyclic Precursors

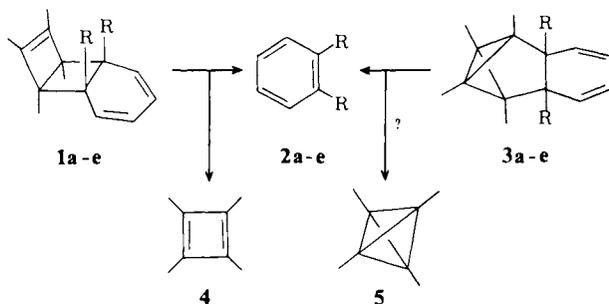
Synthesis as well as the thermal and photochemical behaviour of compounds with ring skeletons **1** and **3** are described. Whereas the former are accessible by standard procedures the approach to the bicyclobutane derivatives is based on the isomerization of diester **1b** into valence isomer **3b** which can be achieved in good yield by SiO₂ or Al₂O₃. There are only minor differences in the cleavage of the pairs **1/3** provoked by heating or photochemical excitation. This is even true for irradiations in argon at 10 K. Under those conditions anhydrides **1a** and **3a** form the same charge transfer complex **28a** between tetramethylcyclobutadiene and phthalic anhydride. A direct detection of tetramethyltetrahedrane using these means is not possible.

Um die in der heterocyclischen Reihe¹⁾ aufgetretenen Schwierigkeiten zu vermeiden, haben wir uns bemüht, stabilere, rein carbocyclische Verbindungen mit den Ringgerüsten **1** und **3** in die Hand zu bekommen. Von besonderem Interesse ist das Isomerenpaar **1a/3a**. Photospaltung des Cyclobuten-Derivates **1a** in einer organischen Matrix führt nämlich zu einem tiefroten Charge-transfer-Komplex **28a**, gekennzeichnet durch ein UV-Maximum bei 495 nm mit relativ hoher Extinktion (1600)^{2,3)}. Es sollte sich deshalb leicht erkennen lassen, ob auch **3a** eine direkte Spaltung in den Komplex zwischen Tetramethylcyclobutadien (**4**) und Phthalsäureanhydrid (**2a**) erfährt oder aber primär Tetramethyltetrahedran (**5**) gebildet wird.

Chem. Ber. 114 (1981)

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1981

0009 – 2940/81/1212 – 3935 \$ 02.50/0



Untersuchte Isomerenpaare **1/3**:

	a	b	c	d	e
R		CO ₂ CH ₃	CH ₂ OH	-CH ₂	
R		CO ₂ CH ₃	CH ₂ OH	-CH ₂	-CH ₂

Synthetisierte Zwischenprodukte **3**:

	f	g	h	i	k	l	m
R	CO ₂ H	CO ₂ CH ₃	COSC ₃ H ₇	CO ₂ [⊖]	CO ₂ CD ₃	CH=O	
R	CO ₂ H	CO ₂ H	COSC ₃ H ₇	CO ₂ [⊖]	CO ₂ CD ₃	CH ₂ OH	-CH ₂

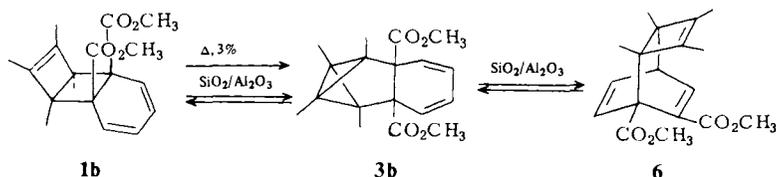
A. Darstellung der Dihydrobenzol-Derivate **1** und **3**

Ausgangsverbindung für alle Derivate mit dem Grundgerüst **1** ist Anhydrid **1a**^{2,3)}. Veresterung mit Diazomethan in Methanol ergibt den Diester **1b**, Reduktion von **1a** mit Lithiumaluminiumhydrid führt zum Diol **1c**; dessen Umsetzung mit Tosylchlorid liefert Ether **1d**. Bei der Oxidation von **1c** mit dem *Sarett*-Reagenz⁴⁾ entsteht in geringer Ausbeute Lacton **1e**.

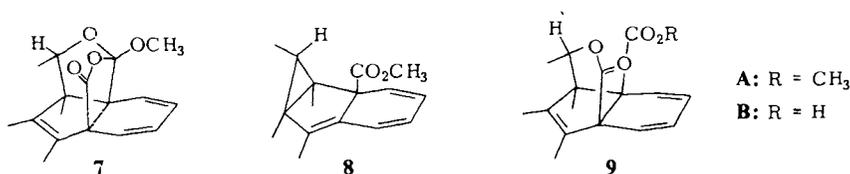
Während die Cyclobutadien-Vorstufen **1** relativ leicht zugänglich sind, hat es großer Mühe bedurft, einen Weg zur Synthese von Verbindungen des Typs **3** zu erschließen. Die schon erwähnte¹⁾ Bicyclobutan/Cyclobuten-Isomerisierung unter Einwirkung von Ag[⊖]-Ionen gelingt bei den Verbindungen **1** nicht. Auch die weiter unten gemachte Feststellung, daß bei der Pyrolyse von Diester **1b** in geringer Menge das Valenzisomere **3b** entsteht, hat uns ob der Ausbeute von nur 3% nicht weitergeholfen. Erst die Beobachtung, daß Ester **1b** mit oberflächenaktiven Substanzen wie SiO₂ oder Al₂O₃⁵⁾ erstaunlich glatt die Valenzisomerisierung zu **3b** eingeht, hat den Durchbruch gebracht.

Ein detailliertes Studium des Verhaltens von **1b** an Kieselgel oder Aluminiumoxid hat folgendes Ergebnis gezeitigt: Läßt man **1b** auf eine SiO₂- oder Al₂O₃-Säule aufziehen, findet in einer Ausbeute von über 70% eine Umwandlung in das Bicyclobutanderivat **3b** statt. Aber auch dieser Diester ist unter den angegebenen Bedingungen nicht stabil, sondern lagert sich in einer Sekundärreaktion in das Barrelen-Derivat **6** um. Die Re-

aktion **1b** → **3b** ist kinetisch, die zweite Stufe **3b** → **6** thermodynamisch gesteuert. Unter optimalen Bedingungen erhält man ausgehend von **1b** ein Gemisch von 11% **1b**, 78% **3b** und 11% **6**. Ob diese Umwandlungen durch Oberflächeneffekte, Protonenkatalyse oder π -Komplexierung verursacht werden, ist offen.



Mit der ergiebigen Synthese von **3b** steht eine potentielle Quelle für weitere Tetrahedran-Vorstufen **3** zur Verfügung. Eine Funktionalisierung der Estergruppen in **3b** ist jedoch schwierig. Selbst die Verseifung ist nicht ohne Probleme. Der Diester ist gegenüber Kaliumhydroxid bei Raumtemperatur völlig stabil. Erwärmen auf 60°C führt zu nicht definierten Produkten. Einwirkung von Kalium-*tert*-butylat bewirkt eine Umlagerung zu den Polycyclen **7** und **8**. Beim Versuch, **3b** mit Iodtrimethylsilan⁶⁾ in den Bistrimethylsilylester überzuführen, isoliert man lediglich das Barrelen **6**, bedingt durch bei der Darstellung des Reagenzes auftretende Säurespuren. Auch die Acidolyse von **3b** führt nicht zur Dicarbonsäure **3f**.



Mit Essigsäure in Chinolin tritt bei Raumtemperatur keine Reaktion ein, bei 70°C entsteht wiederum **6**. Die Anwendung von Chloressigsäure in Dimethylformamid zeitigt das gleiche Ergebnis. Parallel dazu treten bei der höheren Temperatur wie bei der Thermolyse von Cyclobutenester **1b** (siehe unten) Phthalsäure-dimethylester und das Methylencyclobuten-Derivat **21** auf. Setzt man Ameisensäure ein, erhält man – vermutlich über den Monocarbonsäureester **3g** – Lacton **9A**.

Die Verwendung von Lithium-*n*-propylmercaptid⁷⁾ läßt einen schnellen nucleophilen Angriff an den Estergruppen erwarten. Tatsächlich reagiert **3b** mit diesem Reagenz schon bei Raumtemperatur. Nach saurer Aufarbeitung erhält man praktisch quantitativ das von der Monocarbonsäure **3g** herrührende Produkt **8**. Wird die Reaktionstemperatur auf 65°C gesteigert, isoliert man Lactoncarbonsäure **9B**, was dafür spricht, daß die Dicarbonsäure **3f** via Mercaptid **3h** entstanden sein muß, diese aber analog **3g** einer intramolekularen Addition der Säuregruppierung an die Bicyclobutaneinheit unterliegt.

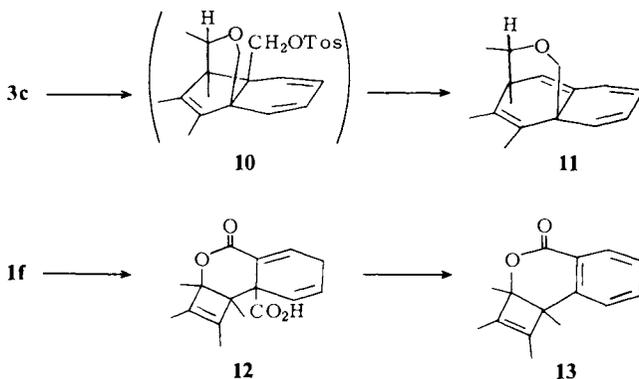
Daraus hat sich die Notwendigkeit ergeben, das Dianion **3i** zu erzeugen und direkt in das Anhydrid **3a** umzuwandeln. Bei Einhaltung eng umgrenzter Reaktionsbedingungen gelingt es, sowohl die Abtrennung des als Lösungsmittel verwendeten HMPT als auch

die Fällung des Lithiumsalzes zu bewerkstelligen. Die maximal erreichbare Ausbeute an isoliertem Salz beträgt 53%, sein NMR-Spektrum gleicht bis auf die fehlenden Methoxy-Funktionen dem des Diesters **3b**. Zur Reinigung kann das Lithiumsalz in Wasser gelöst und als Calciumsalz erneut gefällt werden. Die direkte Anhydridisierung eines zweifachen Salzes einer Dicarbonsäure ist eine selten durchgeführte Reaktion. Im vorliegenden Falle gelingt sie durch Umsetzen des Calcium- oder Lithium-Salzes mit Tosylchlorid in Pyridin. Die Spektren belegen die Struktur **3a**: Im NMR-Spektrum erscheinen drei Singulets bei $\delta = 1.16$ (3H), 1.23 (6H) und 1.36 (3H). Die vier olefinischen Protonen fallen in einem einzigen Signal bei $\delta = 5.97$ zusammen. Im IR-Spektrum finden sich die charakteristischen Anhydridbanden bei 1859, 1813 und 1768 cm^{-1} . Das Cyclohexadiensystem wird durch ein UV-Maximum bei 247 nm ($\epsilon = 5180$) dokumentiert. Das Massenspektrum zeigt infolge der leichten Spaltung keinen Molekül-Ionen-Peak, sondern als stärkste Spitze das Cyclobutadienfragment mit der Massenzahl 108.

Analog **3f** ist auch die Cyclobuten-Dicarbonsäure **1f** nicht isolierbar. Einwirkung von Kaliumhydroxid in $[D_4]$ Methanol auf Ester **1b** liefert als einziges definiertes Reaktionsprodukt erstaunlicherweise den in den Methoxygruppen deuterierten Diester **3k** mit Bicyclobutangerüst, der keiner weiteren Hydrolyse unterliegt.

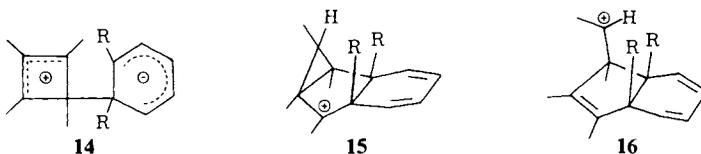
Die Reduktion von Diester **3b** mit Lithiumaluminiumhydrid verläuft ganz glatt. Behandelt man das so gewonnene Diol **3c** mit der für die Darstellung des Monotosylats notwendigen Menge Tosylchlorid in Pyridin, wird spontan der cyclische Ether **3d** gebildet. Oxidation von **3c** mit Chromtrioxid/Pyridin führt nicht zum entsprechenden Dialdehyd, sondern zum Lacton **3e**. Offenbar cyclisiert der zunächst entstehende Monoaldehyd **3l** zum Halbacetal **3m**, das dann zum Lacton weiter oxidiert wird. Mit Dimethylsulfoxid und Dicyclohexylcarbodiimid in Gegenwart von Pyridinium-trifluoracetat⁸⁾ gibt Diol **3c** ebenfalls nicht den Dialdehyd, sondern ausschließlich Ether **3d**.

Zwei abschließende Beispiele sollen die Vielfalt an Reaktionsmöglichkeiten von Verbindungen mit den Ringgrößen **1** und **3** vervollständigen: Behandelt man Diol **3c** mit einem Überschuß an Tosylchlorid, isoliert man kein Bistosylat, sondern eine Verbindung der Struktur **11**. Zwischenprodukt hierbei ist wahrscheinlich das Monotosylat **10**, das unter Solvolyse und *Wagner-Meerwein*-Umlagerung in **11** übergeht. Cyclobuten-Diol



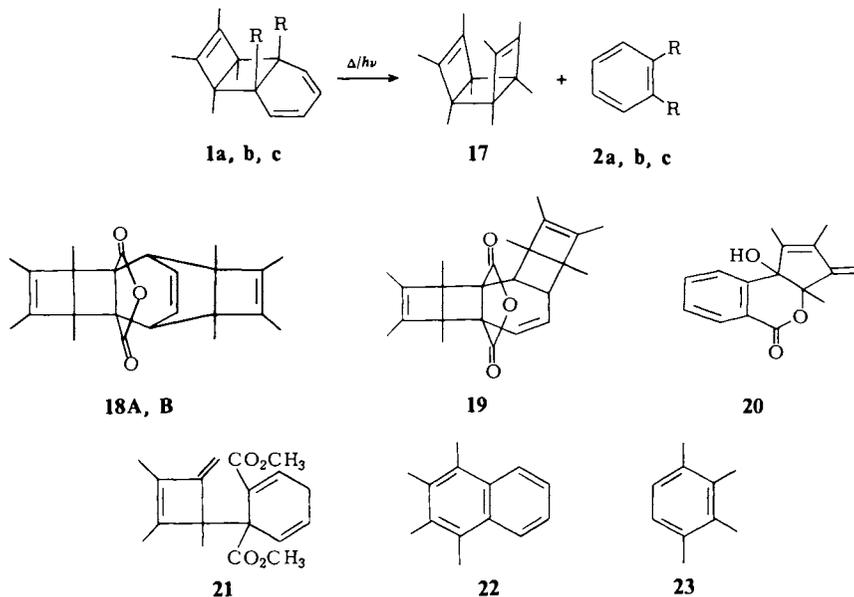
1c gibt bei der Oxidation mit *Sarett*-Reagenz das oben erwähnte Lacton **1e** nur mit 3% Ausbeute (siehe oben). Hauptprodukt ist das Lacton **13**, das über die Carbonsäure **1f**, deren Ringöffnung zu einem Methylencyclobuten-Derivat analog **21**, anschließende intramolekulare Addition zu **12** und darauf folgende Decarboxylierung und Wasserstoffabspaltung erklärt werden kann.

Alle erwähnten Verbindungen lassen sich insgesamt sechs Strukturtypen zuordnen. Außer den Ringsystemen **1**, **3** und **6** gehören hierzu Methylencyclobutenverbindungen wie **21**, die über dipolare – oder diradikalische – Zwischenstufen im Sinne von **14** durch Bruch einer zentralen Bindung in den Verbindungen **1** zu erklären sind. Hinzu kommen zwei Arten von Umlagerungsprodukten, die ihre Entstehung den aus **1** oder **3** gebildeten Carbenium-Ionen mit den in den Formeln **15** und **16** angegebenen Strukturmerkmalen verdanken.



B. Thermisches Verhalten der Dihydrobenzol-Derivate **1** und **3**

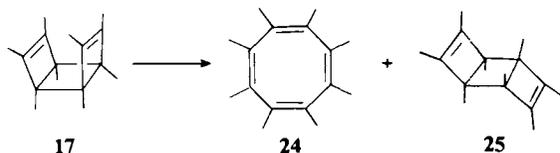
Wie erhofft, sind die carbocyclischen Verbindungen **1** und **3** sehr viel besser zu handhaben als die in der voranstehenden Arbeit vorgestellten heterocyclischen Analoga. Die Cyclobutadien- und Tetrahedran-Vorstufen **1** und **3** sind bei Raumtemperatur stabil. Die thermische Labilität nimmt in der Reihe **1d** → **1c** → **1b** → **1a** zu. Ether **1d** bleibt auch bei 200°C unverändert, Diol **1c** liefert bei 170°C das Dimere **17** von Tetramethylcyclobutadien und das aromatische Partnermolekül **2c**. Der Diester **1b** und das Anhydrid **1a** spalten bereits bei 115 – 120°C in **17** und **2b** bzw. **2a**. Verbunden mit der leichteren Spaltbarkeit von **1a** und **b** sind Konkurrenz-Reaktionen. Im Falle des Anhydrids findet man zusätzlich die Polycyclen **18A** und **19**, die als Addukte von Cyclobutadien an die Ausgangssubstanz aufzufassen sind. Dabei reagiert **4** sowohl als Dienophil als auch als Dien. Daneben wird Verbindung **20** isoliert (die Position der Methylengruppe im Fünfring ist nicht eindeutig festgelegt), die durch Angriff des „carbanoiden“ Tetramethylcyclobutadiens an Phthalsäureanhydrid⁹⁾ aufzufassen ist. Im Falle von Diester **1b** entstehen außer **17** und **2b** das Methylencyclobuten-Derivat **21** und mit 3% Ausbeute das Bicyclobutan-Valenzisomere **3b**. Zwei Punkte sind bei diesen Pyrolysen besonders hervorzuheben: Ausgehend von den Tricyclen **1** ist es erstmals gelungen, Tetramethylcyclobutadien thermisch zu erzeugen und sein Verhalten bei höheren Temperaturen zu untersuchen. Die Ergebnisse sprechen dafür, daß auch thermisch erzeugtes **4** als ein Singulett-Molekül aufzufassen ist¹⁰⁾. Zweitens ist erstaunlich, daß es bei diesen Verbindungen keines zusätzlichen Klammereffektes¹²⁾ bedarf, um das valenzisomere Gleichgewicht auf die Seite der tricyclischen Form zu verschieben. Die Persubstitution im Vierring reicht offenbar aus, um eine electrocyclische Öffnung der Cyclohexadieneinheit zu verhindern.



In Parallele zur Thermolyse der Verbindungen **1** haben wir die thermische Belastbarkeit des Bicyclobutan-anhydrids **3a** geprüft. Hierfür sind energiereichere Bedingungen als bei **1a** erforderlich. Heizt man **3a** in Substanz auf 145 °C, erhält man Phthalsäureanhydrid (30–35%) sowie die Addukte **18A** (25–30%) und **20** (5–10%). Zusätzlich können kleine Mengen an Tetramethylnaphthalin **22** (<5%) und Tetramethylbenzol **23** nachgewiesen werden. Dimeres **17** wird nicht gefunden. Die Unterschiede zur Thermolyse von **1a** lassen sich damit erklären, daß bei **3a** die Stationärkonzentration an freiem Tetramethylcyclobutadien wesentlich geringer ist. Schwer zu deuten ist die Bildung von Tetramethylbenzol **23**.

C. Belichtung der Dihydrobenzol-Derivate **1** und **3** in Lösung bei Raumtemperatur

Bei photochemischer Anregung der Tricyclen **1** wird im wesentlichen der gleiche Reaktionsweg eingeschlagen wie bei der Thermolyse. Wiederum verläuft die Spaltung beim Anhydrid **1a** oder Ester **1b** übersichtlicher als bei den anderen Derivaten. Unsensibilisierte oder sensibilisierte (Aceton) Bestrahlung von Ether **1d** oder Diol **1c** bei Raumtemperatur liefert ausschließlich Kohlenwasserstoff **17** und die entsprechenden aromatischen Bruchstücke. Im Falle von Diester **1b** und Anhydrid **1a** isoliert man unter gleichen Bedingungen zusätzlich Octamethylcyclooctatetraen (**24**) und das *anti*-Isomere **25** von **17**. Dieses überraschende Ergebnis hat seine Ursache nicht in einem anderen Photolysemechanismus, sondern darin, daß – wie durch Kontrollversuche festgestellt wurde – der primär gebildete *syn*-Tricyclus **17** zwar gegen unsensibilisierte und mit Aceton sensibilisierte Belichtung stabil ist, in Gegenwart von Phthalsäureanhydrid jedoch teilweise in **24** und **25** umgewandelt wird.



Wie das thermische ist auch das photochemische Verhalten von Bicyclobutan-Derivat **3a** graduell verschieden von dem des Isomeren **1a**. Belichtung von **3a** mit einer Hg-Niederdrucklampe liefert ein komplexes Produktgemisch. Die identifizierten Substanzen (75%) verteilen sich auf ein Addukt **18B** (25–30%), Addukt **19** (10–15%), Tetramethylnaphthalin **22** (5–10%) und Phthalsäureanhydrid (30–35%). Eine Begründung hierfür ist im vorangehenden Abschnitt bereits gegeben worden. Die Polycyclen **18A** und **B** sind Stereoisomere. Der Unterschied mag daher rühren, daß zunächst Tetramethylcyclobutadien an **3a** addiert wird und erst dann eine Valenzisomerisierung des Bicyclobutangerüsts eintritt. Bei der Photofragmentierung von **3b** werden dagegen nur **17** und Benzol-Derivat **2b** gefunden¹³⁾.

D. Bestrahlungen in organischen Matrices

Belichtet man die Verbindungen **1a–d** in organischen Matrices bei -196°C bis zum vollständigen Umsatz und arbeitet nach dem Auftauen auf, so sind in allen Fällen **17** und die entsprechenden Fragmente **2** die einzigen Produkte. Dasselbe gilt für die Bicyclobutan-Isomeren **3a** und **b**, jedoch mit der Einschränkung, daß beim Anhydrid **3a** als zusätzliches Photofragment Tetramethylnaphthalin **22** gefunden wird.

Von besonderer Bedeutung sind – wie eingangs erwähnt – die während der Matrixbestrahlung aufgenommenen UV-Spektren. Die verschiedenen Vorstufen **1** geben unterschiedliche UV-Maxima, obwohl bei allen von einer glatten Spaltung in Tetramethylcyclobutadien und das aromatische Partnermolekül ausgegangen werden muß. Bestrahlung von **1a** resultiert in einer roten Matrix, bedingt durch ein Maximum bei 492 nm. Bei Ester **1b** ist die Matrix blaßgelb, und man registriert ein schwaches Maximum bei 390 nm. Im Falle von Diol **1c** und Ether **1d** bleibt die Matrix farblos, und es sind keine Maxima oberhalb von 300 nm zu erkennen. Offensichtlich stehen diese Beobachtungen in Zusammenhang mit den unterschiedlichen Acceptoreigenschaften der gebildeten Benzolabkömmlinge **2**. Die Spaltprodukte bleiben in dem organischen Glas assoziiert. Ausgehend von **1a** oder **b** ist dies an den Charge-transfer-Banden der Komplexe **28a** und **b** erkenntlich.

Bezüglich der Frage nach der Existenz von Tetramethyltetraederan (**5**) ist es nunmehr entscheidend, ob auch die Tetraederanvorstufen **3a** und **b** bei Belichtung in organischen Matrices die gleichen UV-Maxima zeigen. Orientierende Vorversuche mit **3b** haben ein solches Maximum nicht erkennen lassen¹³⁾. Es erscheint jedoch zu gewagt, diesen Befund als Beweis für das Vorliegen von Tetramethyltetraederan zu werten. Zum einen ist die Extinktion der Charge-transfer-Bande von **28b** für eine verlässliche Aussage zu klein, zum anderen hat eine gründliche Studie gezeigt, daß selbst bei Belichtung der Cyclobutadien-Vorstufe **1b** das erwähnte Maximum nur in sehr harten Gläsern – in 2-Methyltetrahydrofuran und 2-Methylcyclohexan, nicht aber in Rigosolve – zu sehen ist. Wird anstatt **1b** jedoch **3b** eingesetzt, tritt sie in keinem der drei Lösungs-

mittel auf. Dies deutet darauf hin, daß ein Charge-transfer-Komplex zwischen Tetramethylcyclobutadien und Phthalsäure-dimethylester nur dann ausgebildet wird, wenn beide Moleküle in einer sehr starren Umgebung optimal zueinander orientiert sind. Dies kann bedeuten, daß man ausgehend von **3b** den Cyclobutadien-Komplex deshalb nicht sieht, weil sich selbst nach der Spaltung in der Matrix die unterschiedlichen Geometrien der Ausgangsmoleküle **1b** bzw. **3b** widerspiegeln und letzteres ungünstigere Voraussetzungen mitbringt. Am Rande sei angemerkt, daß auch eine NMR-spektroskopische Verfolgung der Photospaltung von **1b** und **3b** in CCl_2F_2 oder einem Gemisch aus $[\text{D}_6]$ Dimethylether und $[\text{D}_8]$ Tetrahydrofuran keinen Hinweis auf Tetramethyltetrahydrofuran gebracht hat. Auch unter diesen Bedingungen sind nur Phthalsäure-dimethylester und der *syn*-Tricyclus **17** zu erkennen¹⁴⁾. Immerhin läßt dieser Versuch die hohe Dimerisierungstendenz von Tetramethylcyclobutadien erkennen. Die freie Aktivierungsenthalpie der Bildung von **17** aus **4** muß demnach kleiner als 8.6 kcal/mol sein.

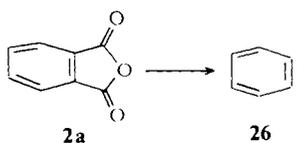
Wesentlich aussagekräftiger sind die während der Belichtung von Anhydrid **3a** aufgenommenen UV-Spektren. Bestrahlt man **3a** in Rigisolve/Ether (1:1), wird die Matrix karminrot. Es erscheint eine Bande bei 486 nm, die ohne Frage dem Charge-transfer-Komplex **28a** zuzuordnen ist. Daneben sind die Banden von Tetramethylnaphthalin **22** zu erkennen. Aus den Extinktionswerten ist abzulesen, daß der Weg zum Naphthalin zu etwa 60–80% beschritten wird. Im gleichen Lösungssystem bildet das valenzisomere Anhydrid **1a** zunächst eine Bande bei 519 nm aus, deren Intensität nach fünffacher Belichtungszeit um etwa 50% vermindert wird, wobei die Lage des Maximums gegen 490 nm strebt. Diese Veränderung der UV-Absorption bekundet erneut, wie schwierig es ist, anhand von Matrix-UV-Spektren eindeutige Aussagen zu treffen. Im vorliegenden Beispiel kann es sein, daß sich die Komplexkomponenten bei längerer Bestrahlung in der Matrix geringfügig anders zueinander orientieren oder aus einem Kollektiv räumlich ähnlich angeordneter Assoziante mit wenig verschiedenen UV-Absorptionen diejenige mit dem längstwelligen Maximum zuerst Folgereaktionen eingehen.

E. Bestrahlungen in Edelgas-Matrizes

Verlässlichere Aussagen sollte die IR-spektroskopische Verfolgung der Photolyse von Isomerenpaaren **1/3** in Edelgasmatrices erlauben. Im Gegensatz zu den in der voranstehenden Arbeit erwähnten heterocyclischen Vorstufen sollte dies bei den reinen Carbocyclen möglich sein, da die Verbindungen **1** und **3** stabil genug sind, um zusammen mit Argon auf einen Kühlfinger aufgedampft werden zu können.

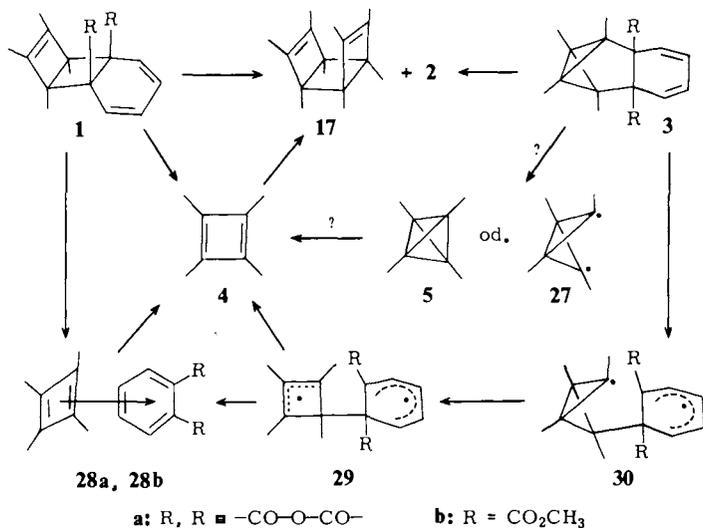
Isoliert in Argon bei 10 K werden die Cyclobutadien-Vorstufen bei Bestrahlung mit zwei Hg-Niederdruck-Spirallampen schnell (8–10 min) und einheitlich in Tetramethylcyclobutadien und die zugehörigen aromatischen Partnermoleküle **2** gespalten. Nach Subtraktion der Banden der Benzolderivate und Vergleich der fünf durchgeführten Belichtungen lassen sich dem Tetramethylcyclobutadien (**4**) folgende Banden zuordnen: 3000–2800, 1445, 1437 (Schulter), 1427, 1365, 1057 und 1048 cm^{-1} . Nach vollständiger Photofragmentierung von **1a** ist die Edelgasmatrix tiefrot, und man registriert ein UV-Maximum bei 525 nm ($\epsilon \approx 1800$). Diese ausgeprägte Charge-transfer-Wechselwirkung dokumentiert sich auch im IR-Spektrum. So sind die Carbonylbanden des komplexierten Phthalsäureanhydrids in ihrer Strukturierung und Intensität verschieden von

denen der getrennt aufgedampften Vergleichssubstanz. Auch unter diesen Bedingungen wird die Charge-transfer-Bande bei längerer Belichtung schwächer. Bestrahlt man monochromatisch mit 540-nm-Licht oder längerwellig als 380 nm, so ist nach einer Belichtungszeit von 7 h das Maximum völlig verschwunden und die Matrix farblos. Auch die Banden des Tetramethylcyclobutadiens sind nicht mehr zu erkennen, dafür neue Absorptionen im Carbonylbereich, was für eine photochemisch initiierte Addition von Tetramethylcyclobutadien an Phthalsäureanhydrid spricht. Im Falle von **1b** erhält man eine gelbe Argonmatrix. Das Absorptionsmaximum liegt jetzt bei 395 nm ($\epsilon \approx 380$). Ergänzend sei erwähnt, daß auch Phthalsäureanhydrid selbst nicht photostabil ist. Ein-stündige Bestrahlung mit 254-nm-Licht führt glatt zu Dehydrobenzol (**26**)^{15,16}.



Zur Spaltung der valenzisomeren Bicyclobutanderivate bedarf es längerer Belichtungszeiten. Ether **3d** ist völlig photostabil. Bei Ester **3b** benötigt man 150, bei Lacton **3e** 48 und bei Anhydrid **3a** 30 min, bis alle Banden des Ausgangsprodukts verschwunden sind. Bei allen Paaren sind die Endspektren praktisch deckungsgleich, einschließlich der dem Tetramethylcyclobutadien zugehörigen Banden. Lediglich bei Anhydrid **3a** ist im resultierenden Spektrum eine zusätzliche Absorption bei 750 cm^{-1} zu entdecken, die vom Tetramethylnaphthalin **22** herrührt.

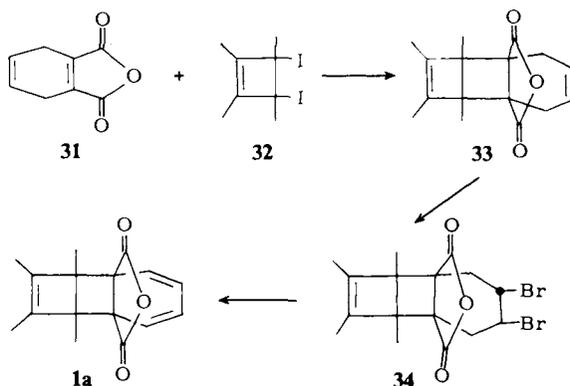
Zu der entscheidenden Frage, nämlich dem Aussehen der ausgehend von **3a** und **b** zu erhaltenden UV-Spektren, ist folgendes zu bemerken: Das Endspektrum der UV-spektrometrischen Verfolgung der Bestrahlung von Ester **3b** stimmt mit dem mit **1b** erhaltenen weitgehend überein. Trotzdem ist eine eindeutige Aussage nicht möglich, denn das Cyclobutenisomere **1b** liefert ein deutlich erkennbares Maximum, während im Spektrum des Photolysats von **3b** lediglich eine breite, flache Schulter bei etwa 400 nm zu beobachten ist. Die Situation ist also ähnlich wie in der organischen Matrix. Daher kommt dem bei der Photofragmentierung von **3a** gemessenen UV-Spektrum besondere Bedeutung zu. Auch hier resultiert eine tiefrote Farbe. Man registriert ein UV-Maximum bei 525 nm, das in Form und Lage mit dem bei der Belichtung von **1a** erhaltenen völlig übereinstimmt. Aus der Extinktion läßt sich wiederum abschätzen, daß nur etwa 60% der bei quantitativer Umsetzung zu erwartenden Konzentration an Charge-transfer-Komplex vorliegen. Diese Differenz ergibt sich wahrscheinlich dadurch, daß der Rest an **3a** zum Tetramethylnaphthalin gespalten worden ist. Auf jeden Fall kann man sagen, daß Bestrahlung von **3a** unter Matrix-Bedingungen bei 10 K zum größten Teil analog zu **1a** den Donor-Acceptor-Komplex **28a** liefert und zu keinem unter diesen Bedingungen stabilen Tetramethyltetrahedran (**5**) führt. Von Bedeutung sind auch folgende Befunde: Bei den relativ langsam ablaufenden Fragmentierungen von **3b** und **e** treten neue Banden auf, bevor die Absorptionen der endgültigen Produkte zu erkennen sind, die im Verlaufe der Belichtung jedoch wieder verschwinden. Dies ist ein Indiz dafür, daß zumindest Verbindungen vom Typ **3** nicht synchron, sondern nach Art einer Mehrstufenreaktion gespalten werden.



Als Fazit kann man festhalten: In beiden Reihen **1** und **3** führt photochemische Anregung zu einer Spaltung in Tetramethylcyclobutadien (**4**) und die entsprechend substituierten Benzolderivate **2**. Die Bildung von **4** ist sowohl an der thermischen Dimerisierung zu **17** als auch mit Hilfe der Tieftemperatur-IR-Spektren zu erkennen. Wenn das aromatische Partnermolekül gute Acceptoreigenschaften besitzt, liegt das Cyclobutadien in der Matrix als Charge-transfer-Komplex **28** vor, ausgewiesen durch charakteristische UV-Absorptionen. Während die Spaltung der Verbindungen **1** sehr wohl nach Art einer photochemischen [2 + 2]-Cycloreversion ablaufen kann, scheint die Fragmentierung der Verbindungen **3** einem mehrstufigen Weg, z. B. im Sinne von **3** → **30** → **29** → **28** → **4**, zu folgen. Ein direkter Nachweis des Tetramethylbicyclobutan-Diradikals **27** oder gar Tetramethyltetrahedrans (**5**) ist nicht möglich.

F. Addendum

Zur Darstellung des notwendigen Startmoleküls **1a** bietet sich Anhydrid **33** an. Dieses ist durch Umsetzung von 1,4-Cyclohexadien-1,2-dicarbonsäureanhydrid (**31**) mit



3,4-Diiod-1,2,3,4-tetramethyl-1-cyclobuten (**32**) in Gegenwart von Quecksilber in befriedigender Ausbeute zu erhalten. Addition von Brom zu **34** und doppelte HBr-Eliminierung mit 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en liefert Anhydrid **1a**.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

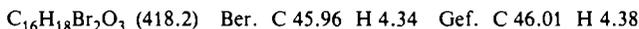
Experimenteller Teil

A. Darstellung der Dihydrobenzol-Derivate 1 und 3

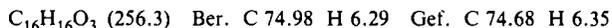
2,3,4,5-Tetramethyltricyclo[4.4.0.0^{2,5}]deca-3,8-dien-1,6-dicarbonsäureanhydrid (33): 10.0 g 1,4-Cyclohexadien-1,2-dicarbonsäureanhydrid (**31**)¹⁷ und 26.0 g 3,4-Diiod-1,2,3,4-tetramethyl-1-cyclobuten (**32**)¹⁸ wurden in 250 ml Benzol 48 h mit 120 g Quecksilber kräftig geschüttelt. Man filtrierte von überschüssigem Quecksilber und gebildetem Quecksilberiodid ab und wusch den Filterrückstand zweimal mit je 100 ml heißem Benzol aus. Die nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbliebenen Kristalle wurden aus Essigester umkristallisiert. 8.8 g (52%) farblose Kristalle, Schmp. 182–183 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.99 (s, 6H), 1.53 (s, 6H), 2.40 (m, 4H), 5.92 (m, 2H). – IR (KBr): 1860, 1830, 1770 (Anhydrid), 1680, 1640 cm⁻¹ (C=C).



trans-8,9-Dibrom-2,3,4,5-tetramethyltricyclo[4.4.0.0^{2,5}]dec-3-en-1,6-dicarbonsäureanhydrid (34): Eine gesättigte Lösung von 5.2 g **33** in CHCl₃ wurde bei 0 °C mit 3.2 g Brom versetzt und 30 min bei dieser Temp. gehalten. Es konnten 7.7 g (92%) Bromaddukt abfiltriert werden. Farblose Kristalle (aus Essigester), Schmp. 214–215 °C (Zers.). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.38 (s, 3H), 1.42 (s, 3H), 1.70 (s, 6H), 3.00 (m, 4H), 4.87 (m, 2H). – IR (KBr): 1830, 1770 cm⁻¹ (Anhydrid).



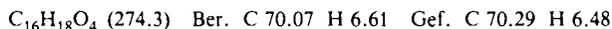
2,3,4,5-Tetramethyl-anti-tricyclo[4.4.0.0^{2,5}]deca-3,7,9-trien-1,6-dicarbonsäureanhydrid (1a): 63 g (0.15 mol) **34** wurden in 1750 ml absol. Ether mit 79 ml (1.0 mol ≈ 3 Äquivalenten) absol. Pyridin suspendiert und 30 min gerührt. Nach Zugabe von 52 ml (0.37 mol, 1.24 Äquivalente) 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en wurde die Temp. zunächst bei 27–30 °C gehalten. Die Lösung färbte sich blau, später beige-grün und wurde bei Raumtemp. 28 h gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt mit Eiswasser gewaschen und zweimal bei –70 °C mit Methanol digeriert. Man erhielt 25.5 g reines **1a** (66%). Farblose Kristalle, Schmp. 112–114 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.10 (s, 6H), 1.65 (s, 6H), 5.80 (AA'BB', 4H). – IR (CCl₄): 1825, 1790 cm⁻¹ (Anhydrid). – UV [Rigisolve (Merck)]: λ_{max} (ε) = 251 nm (3600).



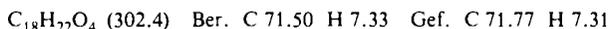
Extraktion des Eiswassers mit Methylenchlorid ergab undefinierte Produkte. Nach Ansäuern des Eiswassers konnte aus dem Extrakt (CH₂Cl₂) Lacton **12** (3.1 g, 7.5%) isoliert und durch Umkristallisieren aus Aceton oder Chloroform analysenrein gewonnen werden.

4,6,8a,8b-Tetrahydro-1,2,2a,8b-tetramethyl-4-oxo-2aH-cyclobuta[c][2]benzopyran-8a-carbonsäure (12): Schmp. 243–246 °C (Zers.). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 1.31 (s, 3H), 1.38 (s, 3H), 1.49 (s, 6H), 2.88 (m, 2H), 5.95 (m, 2H), 6.95 (m, 1H), 10.00 (br., 1H). – ¹³C-NMR (CDCl₃/[D₆]Aceton): δ = 7.40 (q), 10.00 (q), 14.52 (q), 18.08 (q), 26.97 (t), 51.01 (s), 56.57 (s), 86.23 (s), 124.38 (d), 125.17 (d), 128.10 (s), 138.05 (d), 140.31 (s), 144.09 (s), 167.59 (s), 173.57 (s). – IR (KBr): 3600–2500, 1728 (C=O), 1660, 1630 cm⁻¹ (C=C). – UV (Ethanol): Endab-

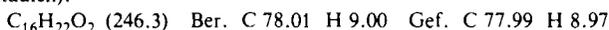
sorption ab 270 nm. – MS: $m/e = 274$ (5%, M^+), 230 (2, $M^+ - CO_2$), 186 (11, $M^+ - 2 CO_2$), 108 (100, Tetramethylcyclobutadien).



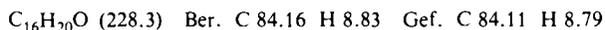
2,3,4,5-Tetramethyl-anti-tricyclo[4.4.0. $0^{2,5}$]deca-3,7,9-trien-1,6-dicarbonsäure-dimethylester (1b): Zur Suspension von **1a** in Methanol wurde bei Raumtemp. eine etherische Lösung von Diazomethan getropft, bis die Lösung gelb gefärbt blieb. Es wurde so lange gerührt, bis alles Anhydrid in Lösung gegangen war. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Chromatographie an SiO_2 mit Ether/Petrolether (1:2) wurde reiner Diester erhalten. Farblose Kristalle, Schmp. 110°C. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 5.72$ (AA'BB', 4H), 3.57 (s, 6H), 1.59 (s, 6H), 0.98 (s, 6H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 10.0, 10.1, 51.0, 55.0, 60.1, 120.1, 124.0, 143.1, 171.8$. – IR (KBr): 1740 cm^{-1} (C=O). – UV (2-Methyltetrahydrofuran): $\lambda_{max} (\epsilon) = 264$ nm (3800). – MS: $m/e = 302$ (M^+), 108 (Tetramethylcyclobutadien).



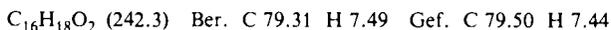
2,3,4,5-Tetramethyl-anti-tricyclo[4.4.0. $0^{2,5}$]deca-3,7,9-trien-1,6-dimethanol (1c): Zu 3.00 g in Ether suspendiertem $LiAlH_4$ wurde eine Lösung von 9.00 g (35 mmol) **1a** in 150 ml Ether so getropft, daß der Ether ständig unter Rückfluß kochte. Anschließend wurde weitere 3 h bei der Siedetemperatur des Ethers weitererhitzt. Dann wurde mit Wasser zersetzt, die etherische Phase abgetrennt, getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Die zurückbleibenden Kristalle wurden aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 6.88 g (80%), farblose Kristalle, Schmp. 174–175°C. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 5.66$ (AA'BB', 4H), 3.46 (AB, d, 2H, $J = 11$ Hz), 3.92 (AB, d, 2H, $J = 11$ Hz), 2.70 (s, 2H), 1.60 (s, 6H), 0.90 (s, 6H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 10.5, 11.5, 49.4, 57.8, 67.4, 123.8, 128.8, 143.6$. – IR ($CHCl_3$): 3400 cm^{-1} (OH). – UV (2-Methyltetrahydrofuran): $\lambda_{max} (\epsilon) = 250$ nm (3100), Schulter bei 272 nm (2600). – MS: $m/e = 246$ (M^+), 108 (Tetramethylcyclobutadien).



2,3,4,5-Tetramethyl-12-oxatetracyclo[4.4.3. $0^{1,6}$. $0^{2,5}$]trideca-3,7,9-trien (1d): Zu einer Lösung von 1.90 g (10 mmol) Tosylchlorid in 30 ml Pyridin wurde unter Eiskühlung eine Lösung von 2.46 g (10 mmol) **1c** gegeben. Nach 20 h Rühren bei Raumtemp. wurde wie üblich aufgearbeitet. Chromatographie an SiO_2 mit Ether/Petrolether (1:9) lieferte 570 mg (25%) farblose Kristalle, Schmp. 124–125°C. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 5.64$ (AA'BB', 4H), 4.02 (AB, d, 2H, $J = 9$ Hz), 3.25 (AB, d, 2H, $J = 9$ Hz), 1.63 (s, 6H), 0.83 (s, 6H). – UV (Rigisolve): $\lambda_{max} (\epsilon) = 262.5$ nm (3700). – MS: $m/e = 228$ (M^+), 108 (Tetramethylcyclobutadien).



2,3,4,5-Tetramethyl-12-oxatetracyclo[4.4.3. $0^{1,6}$. $0^{2,5}$]trideca-3,7,9-trien-11-on (1e): Wie bei der Oxidation von **3c** weiter unten beschrieben, wurden 150 mg (0.61 mmol) **1c** in 2 ml Methylenchlorid mit 732 mg (7.32 mmol) Chromtrioxid und 1157 mg (14.63 mmol) Pyridin in 23 ml Methylenchlorid umgesetzt. Das Rohprodukt kristallisierte nach Abtrennen beim Anreiben mit Petrolether (106 mg). Durch präparative Schichtchromatographie (PSC) an Silicagel mit PE/Essigester (7.5:1) konnten zwei verwertbare Substanzen isoliert werden: 5 mg (3%) **1e**, 40 mg (29%) umgelagertes Lacton **13**. Lacton **1e** ließ sich durch Sublimation (Raumtemp., 0.001 Torr, Kühlfinger bei –25°C) nur schwer rein darstellen. Farblose Kristalle, Schmp. 152–154°C. – 1H -NMR (CCl_4): $\delta = 0.94$ (s, 3H), 0.98 (s, 3H), 1.59 (br. s, 3H), 1.72 (br. s, 3H), 3.72 (AB, d, 1H, $J = 9$ Hz), 4.11 (AB, d, 1H, $J = 9$ Hz), 5.70 (m, 4H). – IR (KBr): 1750 cm^{-1} (C=O). – UV (Ethanol): $\lambda_{max} (\epsilon) = 258$ nm (300). – MS: $m/e = 108$ (Tetramethylcyclobutadien).



4,8b-Dihydro-1,2,2a,8b-tetramethyl-4-oxo-2aH-cyclobuta[c][2]benzopyran (13): Bei 45 °C/0.05 Torr sublimiert: Farblose Kristalle, Schmp. 111 °C. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.45 (s, 3H), 1.50 (br. s, 3H), 1.55 (s, 3H), 1.60 (br. s, 3H), 7.30 (m, 3H), 8.13 (m, 1H). – IR (KBr): 1707 (C=O), 1600 cm⁻¹ (C=C). – UV (Ethanol): λ_{max} (ε) = 285 nm (1530), Schulter bei 233 nm. – MS/Feldionisation: *m/e* = 228 (100%, M⁺), 229 (11, M⁺ + 1).

C₁₅H₁₆O₂ (228.3) Ber. C 78.92 H 7.06 Gef. C 78.77 H 7.20

2,3,4,5-Tetramethyltetracyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}]deca-7,9-dien-1,6-dicarbon säure-dimethylester (3b): Folgende oberflächenaktive Materialien zur Umwandlung **1b** → **3b** wurden getestet: Kieselgel 60 zur Säulenchromatographie, 0.05–0.2 mm, Macherey-Nagel; Alumina Woelm A – Super I, Typ W 200 (sauer), Alumina Woelm B – Super I, Typ W 200 (basisch); Alumina Woelm A, Akt. I, sauer; Alumina Woelm B, Akt. I, basisch; Alumina Woelm N, Akt. I, neutral.

Die Ausbeute an **3b** hing nicht nur vom Säulenmaterial, sondern auch von dessen Aktivitätsstufe (Desaktivierung des Al₂O₃ erfolgte durch Zugabe von Wasser) und dem Elutionsmittel ab. Man ließ entweder eine Lösung des Edukts auf eine SiO₂- oder Al₂O₃-Säule aufziehen und chromatographierte erst nach der für die Isomerisierung notwendigen Verweilzeit, oder man schlammte in der Lösung des Ausgangsprodukts das Adsorbens lediglich auf, ließ das Gemisch bis zum gewünschten Zeitpunkt stehen und arbeitete nach gängiger Methode auf. Die besten, reproduzierbaren Ergebnisse wurden gemäß nachstehender Vorschrift erzielt:

In einer Lösung von 8.00 g Cyclobutenester **1b** in 1000 ml Ether/Benzol (1:10) wurden unter Rühren 500 g Alumina Woelm N, Akt. I, neutral, aufgeschlämmt. Nach 2.5 h Stehenlassen enthielt die Lösung laut NMR-spektroskopischer Analyse 11% **1b**, 78% **3b** und 11% **6**. Sie wurde abfiltriert, das Al₂O₃ zur Desaktivierung mit 10 ml Wasser versetzt und mit Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Filtrate gaben nach Verdampfen des Lösungsmittels 7.60 g (95%) Rohprodukt der obigen prozentualen Zusammensetzung. Umkristallisation aus Methanol lieferte 6.80 g (85%) **3b** und **1b** im Verhältnis 89:11. Eine saubere Abtrennung von **3b** war nur durch langwierige präparative Schichtchromatographie möglich. Ausb. an reinem **3b** ≈ 65%. Farblose Kristalle, Schmp. 96–98 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.74 (s, 4H), 3.50 (s, 6H), 1.40 (s, 3H), 1.13 (s, 3H), 1.10 (s, 6H). – IR (KBr): 1740–1730 cm⁻¹ (C=O). – UV (Rigisolve): λ_{max} (ε) = 258 nm (4700), Schulter bei 267 nm (4350). – MS: *m/e* = 302 (M⁺), 108 (Tetramethyl-tetrahedran oder -cyclobutadien).

C₁₈H₂₂O₄ (302.4) Ber. C 71.50 H 7.33 Gef. C 71.30 H 7.42

Ließ man 500 mg **1b** 3 d mit Alumina Woelm A, Akt. I, sauer, in Benzol stehen, so erhielt man 467 mg (93%) Rohprodukt, das zu 74% aus Barrelen-Derivat **6** bestand. Präparative Schichtchromatographie, Umkristallisation aus Methanol und Sublimation bei 60 °C (0.01 Torr) lieferte 290 mg (58%) **6**. Aus **3b** wurde unter denselben Bedingungen nach 5 Tagen ein Rohprodukt erhalten, das zu 88% aus **6** bestand.

2,3,4,5-Tetramethyltricyclo[4.2.2.0^{2,5}]deca-3,7,9-trien-1,8-dicarbon säure-dimethylester (6) ließ sich durch Umkristallisieren aus Methanol und Sublimation bei 60 °C/0.01 Torr analysenrein erhalten: Farblose Kristalle, Schmp. 76 °C. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.01 (s, 3H), 1.05 (s, 3H), 1.40 (br. s, 6H), 3.21 (m, 1H), 3.68 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 6.35 (m, 1H), 6.71 (m, 1H), 7.11 (d, 1H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 8.23, 9.41, 13.99, 17.12, 46.62, 51.28, 54.24, 54.80, 60.28, 133.89, 135.37, 137.61, 139.28, 139.47, 145.46, 164.59, 172.77. – IR (KBr): 1745 (C=O), 1715 cm⁻¹ (konj. C=O). – UV (Ethanol): Endabsorption ab 260 nm. – MS: *m/e* = 108 (Tetramethylcyclobutadien).

C₁₈H₂₂O₄ (302.4) Ber. C 71.50 H 7.33 Gef. C 71.50 H 7.33

Versuche zur Hydrolyse von Ester **3b**:

Einen Ausschnitt über eine Fülle von durchgeführten Hydrolyseversuchen mit Basen gibt Tab. 1.

Tab. 1. Verseifungsversuche mit dem Bicyclobutanester **3b**

Reaktionsbedingungen	Produkte
13 mg 3b , CH ₂ Cl ₂ , 10 Äquivv. 50proz. Natronlauge, katalytische Menge Benzyltriethylammoniumchlorid, Raumtemp., 7 h rühren. Nach saurer Aufarbeitung: 11.7 mg Produkt	Ausgangsprodukt 3b
10 mg 3b , 475 mg CD ₃ OD + 26 mg KOH (\approx 0.8 M Lösung), Raumtemp., 42 h Erhöhung der Temp. auf 60°C, insgesamt 30 h	Ausgangsprodukt 3b CH ₃ O tauschte gegen CD ₃ O aus, Ausgangsprodukt nahm unspezifisch um ca. 30% ab; CH ₃ OD wuchs an
50 mg 3b , 1 ml 10proz. Kalilauge, Dioxan bis zur Lösungsvermittlung, 20 h, Raumtemp.; Extraktion der basischen Lösung \rightarrow 20 mg 3b ; Extraktion der angesäuerten Lösung \rightarrow 27 mg, im wesentlichen 8	Ausgangsprodukt 3b zur Hälfte in 8 umgewandelt
35 mg 3b , ca. 50 ml 4proz. tBuOK (wasserfrei) in tBuOH, N ₂ , Raumtemp., 20 h, Aufarbeitung bei pH 4.4	Tricyclus 8 neben viel tBuOH
4 g Kalium, gelöst in 127 ml tBuOH (\approx 0.75 M), wasserfrei, 100 mg 3b , Raumtemp., 18 h, Abtrennung von tBuOH im basischen Medium, saure Aufarbeitung, PSC	Ausgangsprodukt, Tricyclus 8 (16 mg), wenig Orthoester 7
0.3 g Kalium, gelöst in 10 ml tBuOH (\approx 0.75 M), wasserfrei, 200 mg 3b , Raumtemp., 74 h, basische und saure Extraktion nach Umsetzen mit Wasser, PSC	Ausgangsprodukt, Tricyclus 8 (37 mg), sehr wenig Orthoester 7

Tricyclus **8** und Orthoester **7** ließen sich durch Chromatographie an Silicagel mit Petrolether/Essigester/Benzol (7:1:2) trennen.

7-Methoxy-2,3,4,5-tetramethyl-6,14-dioxatetracyclo[5.5.2.0^{1,8}.0^{4,8}]tetradeca-2,9,11-trien-13-on (7): Farblose Kristalle, Schmp. 158–163°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.95 (s, 3H), 1.29 (d, 3H, J = 6.4 Hz), 1.57 (br. s, 3H), 1.76 (br. s, 3H), 3.50 (s, 3H), 4.21 (q, 1H, J = 6.4 Hz), 5.81 (m, 4H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 10.00, 10.33, 16.15, 17.87, 51.23, 62.52, 63.65, 68.21, 82.66, 120.49, 120.84, 121.69, 122.72, 128.63, 130.87, 137.58, 173.73. – IR (KBr): 1775, 1075, 1045 cm⁻¹. – UV (Ethanol): λ_{\max} (ϵ) = 266 (2960), 258 (2920), 217 nm (4400). – MS: m/e = 244 (22%, M⁺ – CO₂), 212 (4, 244 – CH₃OH), 185 (100, 212 – CO + H).

2,3,4,5-Tetramethyltricyclo[4.4.0.0^{2,4}]deca-5,7,9-trien-1-carbonsäure-methylester (8): Schwach gelbe Kristalle (nach Sublimation bei 35°C), Schmp. 85.5–86.5°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.97 (s, 3H), 1.03 (s, 3H), 1.22 (s, 3H), 1.80 (s, 3H), 3.55 (s, 3H), 6.00 (br. m, 4H), 1H ist durch eines der drei ersten Signale überdeckt. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 7.79, 8.54, 9.61, 12.18, 32.56, 38.81, 43.20, 51.55, 62.78, 120.90, 122.55, 125.10, 127.56, 131.57, 151.05, 173.81. – IR (KBr): 1728 cm⁻¹ (C=O). – UV (Ethanol): λ_{\max} (ϵ): 318 (9120), 223 nm (9510). – MS: m/e = 244 (20%, M⁺), 212 (3, M⁺ – CH₃OH), 185 (100, M⁺ – CO₂CH₃).

C₁₆H₂₀O₂ (244.3) Ber. C 78.65 H 8.25 Gef. C 79.22 H 8.48

7,8,11,12-Tetramethyl-10-oxo-9-oxatricyclo[5.3.2.0^{1,6}]dodeca-2,4,11-trien-6-carbonsäure-methylester (9A): 33 mg (0.11 mmol) **3b** wurden in 20 ml Ameisensäure bei Raumtemp. gelöst. Es zeigte sich eine rosarote Färbung. Nach 1.5 h wurde die Ameisensäure abdestilliert. Der Rückstand war fast reines Umlagerungsprodukt **9A**. Sublimation bei 90°C/0.01 Torr ergab 26 mg reine Substanz. Farblose Kristalle, Schmp. 147–148.5°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.07 (s, 3H), 1.30 (d, 3H, J = 6.8 Hz), 1.71 (br. s, 6H), 3.69 (s, 3H), 4.52 (q, 1H, J = 6.8 Hz), 5.77 (br. m, 4H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 10.21, 11.50, 15.70, 19.39, 51.89, 59.22, 62.83, 63.31, 79.06,

120.82, 122.73, 123.66, 124.78, 131.79, 139.90, 171.09, 177.56. – IR (KBr): 1760 (C=O), 1730 cm^{-1} (C=O). – UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 270 nm (2490). – MS: m/e = 288 (3%, M^+), 244 (2, M^+ – CO_2), 229 (1, M^+ – CO_2CH_3), 185 (100, M^+ – CO_2 – CO_2CH_3).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (288.3) Ber. C 70.81 H 6.99 Gef. C 70.57 H 6.94

7,8,11,12-Tetramethyl-10-oxo-9-oxatricyclo[5.3.2.0^{1,6}]dodeca-2,4,11-trien-6-carbonsäure (9B): 500 mg (1.65 mmol) **3b** wurden unter Stickstoff 30 min bei 65 °C mit 15 ml (≈ 0.5 M) *n*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{SLi}$ /HMPT-Reagenz gerührt. Die abgekühlte Reaktionslösung wurde zu 50 ml Natriumchloridlösung gegeben, mit 7 40-ml-Portionen Chloroform HMPT-frei gewaschen, auf pH ≈ 2 angesäuert und dreimal mit 50 ml Ether ausgeschüttelt. Trocknen der Etherextrakte über Magnesiumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels ergab ein kristallines Rohprodukt, welches aus Petrolether/Ether/Essigester (7.5:15:1) umkristallisiert wurde. Ausb. 173 mg (28%), farblose Kristalle, Schmp. 240–245 °C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.03 (s, 3H), 1.28 (d, 3H), 1.66 (br. s, 3H), 1.72 (br. s, 3H), 4.53 (q, 1H), 5.20–6.35 (br. m, 4H), 8.88 (br. s, 1H, tauscht gegen Deuterium aus). – $^{13}\text{C-NMR}$ [$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$]: δ = 10.46 (q), 11.86 (q), 16.39 (q), 19.68 (q), 60.19 (s), 63.84 (s), 64.36 (s), 79.63 (d), 120.89 (d), 124.28 (d), 124.89 (d), 125.08 (d), 132.99 (s), 140.33 (s), 171.85 (s), 195.30 (s). – IR (KBr): 3600–2500 (OH), 1760 (C=O, Lacton), 1705 cm^{-1} (C=O, Carbonsäure). – UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 271 nm (2560). – MS: m/e = 230 (12%, M^+ – CO_2), 185 (100, 230 – H – CO_2), 170 (86, 185 – CH_3).

Dilithium-2,3,4,5-tetramethyltetracyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}]deca-7,9-dien-1,6-dicarboxylat (3i · Li₂): 1000 mg (≈ 3.3 mmol) **3b** wurden unter N_2 mit 200 ml (etwa 0.5 M) *n*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{SLi}$ /HMPT-Reagenz 95 min bei 65 °C gerührt. Die abgekühlte Reaktionslösung wurde 5 min mit 4 ml Wasser behandelt und mit 200 ml CH_2Cl_2 /Aceton (2:1) versetzt. Nach Beendigung der Salzfällung und Zentrifugieren wurde das Rohsalz noch zweimal mit dem Lösungsmittelgemisch und einmal mit Petrolether gründlich gewaschen. Ausb. 646 mg Produktgemisch mit ca. 70% Anteil an Salz **3i** · Li_2 (53%). Die Fällung des Calciumsalzes war aus der wäßrigen Lösung des Lithiumsalzes mit CaCl_2 zwar nicht vollständig, aber die wesentlichen Verunreinigungen blieben dabei gelöst. Die Ausb. sank dadurch auf 24%. – $^1\text{H-NMR}$ [D_2O , Werte mit $\delta(\text{D}_2\text{O}) = 4.79$ auf TMS-Standard umgerechnet]: Lithiumsalz: δ = 1.07 (br. s, 9H), 1.39 (s, 3H), 5.87 (s, 4H). – IR (KBr): Calciumsalz: 3700–2700 (Hydratwasser), 1660, 1480 cm^{-1} (C=O, Salz). – UV (D_2O): Lithiumsalz: λ_{max} (ϵ) = 268 (3260), 322 nm (1070); es ist unklar, inwieweit Folgeprodukte zu den UV-Absorptionen beitragen.

Weitere Derivate von Bicyclobutanester **3b**

2,3,4,5-Tetramethyltetracyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}]deca-7,9-dien-1,6-dicarbonsäureanhydrid (3a): Zur Darstellung wurde am besten das rohe Lithiumsalz **3i** · Li_2 verwendet. 646 mg **3i** · Li_2 (Gehalt etwa 75% ≈ 484 mg ≈ 1.74 mmol) wurden bei Raumtemp. mit 470 mg (2.47 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid in 40 ml absol. Pyridin 93 h gerührt. Danach wurde mit 75 ml Ether versetzt, viermal mit je 100 ml Eiswasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Dreimaliges Absaugen von etwas zugesetztem Benzol entfernte restliches Pyridin. Der gelbliche, ölig-kristalline Rückstand bestand zum großen Teil aus gesuchtem Produkt **3a**. Einmaliges Umkristallisieren aus Petrolether/Essigester (5:1) lieferte 383 mg (86%) farblose Kristalle, Schmp. 100 °C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.16 (s, 3H), 1.23 (s, 6H), 1.36 (s, 3H), 5.97 (s, 4H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ = 0.49 (q), 1.86 (q), 5.82 (q, 2 CH_3), 18.57 (s), 28.21 (s), 56.29 (s, 2 C), 60.46 (s, 2 C), 120.25 (d, 2 CH), 123.43 (d, 2 CH), 172.62 (s, 2 C). – IR (KBr): 1859, 1813, 1768 cm^{-1} (Anhydrid). – UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 247 (5180), Schultern bei 257 (4920), 268 nm (4540). – MS: m/e = 108 (100%, Tetramethylcyclobutadien). – MS/Feldionisation: m/e = 258 (0.8%, M^+ + 2), 108 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (256.3) Ber. C 74.98 H 6.29 Gef. C 75.11 H 6.32

2,3,4,5-Tetramethyltetracyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}]deca-7,9-dien-1,6-dicarbonsäure-bis(trideuteriomethylester) (3k): 40 mg **1b** wurden im NMR-Rohr mit einer etwa 10proz. Lösung von KOH in [D₄]Methanol 60 h bei Raumtemp. stehengelassen. Da etwa 30% der Methoxygruppen gegen Deuteriomethoxygruppen ausgetauscht waren, erwärmten wir 4 h auf 50 °C. Der Deuteriumaustausch erreichte etwa 80%. Während 29 weiterer Stunden verschwanden alle Peaks der Ausgangssubstanz, während als neue Signale die olefinischen Protonen und vier Methylgruppen von **3k** wuchsen. Nach Zugabe von 1 ml Wasser wurde auf \approx pH 4 angesäuert, ausgeethert und durch PSC getrennt. Die einzige identifizierbare Substanz war **3k** (3 mg). Es löste sich gut in CCl₄. Die vergleichbaren ¹H-NMR-Signale des deuterierten und nicht deuterierten Substrates stimmten überein.

2,3,4,5-Tetramethyltetracyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}]deca-7,9-dien-1,6-dimethanol (3c): Zu einer Lösung von 282 mg (7.42 mmol) LiAlH₄ in 100 ml Ether wurden bei 0 °C 1000 mg (3.31 mmol) **3b**, gelöst in 50 ml Ether, getropft. Es wurde 2 h gerührt, dann auf Eis gegossen, bis pH 3–4 mit 1 N HCl angesäuert, ausgeethert, mit Natriumcarbonat entsäuert und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Beim Absaugen des Lösungsmittels fiel farbloses Produkt aus, welches zu etwa 90% aus **3c** bestand. Während PSC an Silicagel zur Zerstörung von **3c** führte, gelang die Reindarstellung durch Umkristallisieren mit Petrolether/Essigester (5:1). Ausb. 705 mg (86%). **3c** war nur in reinem Zustand im Kühlschrank bei < -10 °C beständig. Farblose Kristalle, Schmp. 145–147 °C. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.98 (s, 6H), 1.12 (s, 3H), 1.31 (s, 3H), 3.36 (AB, d, 2H, J = 12 Hz), 3.58 (AB, d, 2H, J = 12 Hz), 4.53 (br. s, 2H), 5.61 (m, 4H). – IR (KBr): 3600–2600 (OH), 1060, 1028 cm⁻¹. – UV (Ethanol): λ_{\max} (ϵ) = 258 nm (4150), Schulter bei 267 nm. – MS: m/e = 216 (12%, M⁺ – CH₂O), 185 (42, M⁺ – 2 CH₂O), 171 (100), 108 (70, Tetramethylcyclobutadien).

C₁₆H₂₂O₂ (246.4) Ber. C 78.01 H 9.00 Gef. C 77.80 H 9.18

2,3,4,5-Tetramethyl-12-oxapentacyclo[4.4.3.0^{1,6}.0^{2,4}.0^{3,5}]trideca-7,9-dien (3d): 50 mg (0.21 mmol) **3c** wurden unter Stickstoff 20 h bei Raumtemp. mit 43 mg (0.23 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid in absol. Pyridin gerührt. Dann wurde in Eiswasser aufgenommen, ausgeethert, mit Natriumsulfat getrocknet, und zur Entfernung des restlichen Pyridins zweimal Benzol zugesetzt und abgesaugt. Vom erhaltenen hellen Öl (44 mg) wurden mit Petrolether/Ether (3:1) durch PSC an Silicagel 8 mg **3d** (17%) abgetrennt. Die Reindarstellung wurde durch Sublimation bei Raumtemp. und 0.005 Torr (Kühlfinger bei 0 °C) in einem geschlossenen System erreicht, wodurch der Verlust an Ether **3d** in Grenzen gehalten werden konnte. Farblose Kristalle, Schmp. 120–122 °C. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.02 (s, 6H), 1.11 (s, 3H), 1.71 (s, 3H), 3.07 (AB, d, 2H, J = 9 Hz), 3.85 (AB, d, 2H, J = 9 Hz), 5.70 (br. s, 4H). – IR (KBr): 1028, 1080 cm⁻¹. – UV (Ethanol): λ_{\max} (ϵ) = 255 (5200), Schulter bei 263 nm. – MS: m/e = 228 (18%, M⁺), 198 (17, M⁺ – CH₂O), 184 (18, M⁺ – CH₂OCH₂), 183 (100), 108 (22, Tetramethylcyclobutadien). – MS/Feldionisation: m/e = 228 (100%, M⁺).

C₁₆H₂₀O (228.3) Ber. C 84.16 H 8.83 Gef. C 83.80 H 8.88

2,3,4,5-Tetramethyl-12-oxapentacyclo[4.4.3.0^{1,6}.0^{2,4}.0^{3,5}]trideca-7,9-dien-11-on (3e): In 800 mg (ca. 10 mmol) trockenem Pyridin und 15 ml Methylenchlorid wurden unter Rühren bei 0 °C 500 mg (5.0 mmol) Chromtrioxid gegeben. Nach der Bildung des dunkelroten CrO₃ · 2 Pyridin-Komplexes wurden bei Raumtemp. 100 mg (0.41 mmol) **3c**, gelöst in 1.5 ml Methylenchlorid, auf einmal zugefügt. Sofort schied sich ein schwarzer Niederschlag ab. Davon wurde die überstehende Lösung dekantiert und der Rückstand mit 10 ml Ether ausgekocht. Die vereinigten Lösungen wurden je einmal mit 5proz. Natronlauge, 5proz. Salzsäure, 5proz. Natriumhydrogencarbonatlösung und Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Man erhielt 79 mg gelbliches, ölig-kristallines Rohprodukt, welches nach dem ¹H-NMR-Spektrum zu etwa 80% aus **3e** bestand. PSC an Silicagel mit Pentan/Essigester/Ether (6:1:1) lieferte als einziges definiertes Produkt 42 mg **3e** (43%), welches nur durch Sublimation bei

Raumtemp./0.001 Torr (Kühlfinger bei -25°C) analysenrein gewonnen werden konnte. Farblose Kristalle, Schmp. $161-162^{\circ}\text{C}$ (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.11$ (s, 3H), 1.17 (s, 3H), 1.20 (s, 3H), 1.33 (s, 3H), 3.73 (AB, d, 1H, $J = 8$ Hz), 4.12 (AB, d, 1H, $J = 8$ Hz), 5.80 (m, 4H). – IR (KBr): 1765 cm^{-1} (C=O). – UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 256 (5380), Schulter bei 263 nm. – MS: $m/e = 242$ (0.6%, M^+), 184 (1.8, $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OCO}$), 108 (100, Tetramethylcyclobutadien).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (242.3) Ber. C 79.31 H 7.49 Gef. C 79.31 H 7.58

2,4a-Dihydro-2,3,4,11-tetramethyl-2,4a-(methanoxy-methano)naphthalin (11): Die Lösung von 629 mg (3.30 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid in 10 ml absol. Pyridin wurde bei 0°C mit 82 mg (0.33 mmol) **3c** versetzt. Nach 4 h wurde noch einmal die gleiche Zeit bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf Eis gegeben und die Mischung viermal mit Chloroform extrahiert. Diese vereinigten Lösungen wurden zur Entfernung des Pyridins solange mit verdünnter Salzsäure gewaschen, bis der pH-Wert auf $2-3$ angestiegen war. Behandeln mit NaCl-Lösung, Trocknen mit Magnesiumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels lieferte ein öliges Rohprodukt, welches nach seinem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als Hauptbestandteil Tosylchlorid enthält. PSC an Silicagel mit Petrolether/Ether (3:1) erbrachte neben einer Reihe undefinierter Produkte 45 mg (56%) **11**, das nach erneuter PSC [Petrolether/Ether/Benzol (20:1:5)] und Sublimation bei $35^{\circ}\text{C}/0.005$ Torr rein war. Farblose Kristalle, Schmp. $47-50^{\circ}\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.08$ (s, 3H), 1.12 (d, 3H, $J = 6$ Hz), 1.71 (s, 6H), 3.18 (AB, $J = 10$ Hz, 1H), 3.38 (AB, $J = 10$ Hz, 1H), 3.65 (q, $J = 6$ Hz, 1H), 5.38 (m, 1H), 6.03 (m, 4H). – IR (KBr): 1018 , 1032 , 1070 , 1083 , 1599 , 1612 , 1641 cm^{-1} . – UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 233 (24100), 329 nm (7450). – MS: $m/e = 288$ (23%, M^+), 170 (18, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_2$), 169 (100).

B. Thermisches Verhalten der Dihydrobenzol-Derivate 1 und 3

Thermolyse von Cyclobutenanhydrid 1a: 1.20 g **1a** wurden 15 min auf 115°C erhitzt. Nach Chromatographie an SiO_2 mit Ether/Petrolether (1:4) wurde als erste Fraktion **17** (415 mg, 79% Anteil an der Spaltung) isoliert. Die zweite Fraktion (100 mg, 11% Anteil) enthielt den Polycyclus **18A**.

3,4,5,6,9,10,11,12-Octamethylpentacyclo[6.4.2.0^{2,7}.0^{3,6}.0^{9,12}]tetradeca-4,10,13-trien-2,7-dicarbonsäureanhydrid (18A): Farblose Kristalle, Schmp. $231-232^{\circ}\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.06$ (m, 2H), 2.75 (m, 2H), 1.50 (s, 6H), 1.32 (s, 6H), 1.08 (s, 12H). – IR (CHCl_3): 1845 , 1765 cm^{-1} (Anhydrid). – MS: $m/e = 364$ (M^+).

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_3$ (364.5) Ber. C 79.09 H 7.74 Gef. C 78.90 H 7.51

Die dritte Fraktion (50 mg, 5.6% Anteil) enthielt den Polycyclus **19**, der durch nochmalige Chromatographie an SiO_2 mit Ether/Petrolether (1:50) gereinigt wurde.

3,4,5,6,11,12,13,14-Octamethylpentacyclo[8.4.0.0^{2,7}.0^{3,6}.0^{11,14}]tetradeca-4,8,12-trien-1,10-dicarbonsäureanhydrid (19): Farblose Kristalle, Schmp. $231-232^{\circ}\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 5.83$ (m, 2H), 2.53 (m, 2H), 1.55 (s, 6H), 1.40 (s, 6H), 1.12 (s, 3H), 1.07 (s, 3H), 1.00 (s, 3H), 0.95 (s, 3H). – IR (CHCl_3): 1860 , 1770 cm^{-1} (Anhydrid).

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_3$ (364.5) Ber. C 79.09 H 7.74 Gef. C 79.13 H 7.58

Als vierte Fraktion wurde Verbindung **20** eluiert.

3,9b-Dihydro-9b-hydroxy-1,2,3a-trimethyl-3-methylencyclopenta[c][2]benzopyran-5(3aH)-on (20): Farblose Kristalle, Schmp. $169-170^{\circ}\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.72$ (m, 4H), 5.20 (s, 1H), 5.05 (s, 1H), 2.40 (br. s, 1H), 1.80 (br. s, 3H), 1.63 (br. s, 3H), 1.49 (s, 3H). – IR (CHCl_3): 3580 , 3370 (OH), 1710 cm^{-1} (C=O). – UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 231 (24000), 282 (2100), 290 nm (2000). – MS: $m/e = 256$ (M^+).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (256.3) Ber. C 74.98 H 6.29 Gef. C 74.86 H 6.11

In der fünften Fraktion war Phthalsäureanhydrid (**2a**) zu finden. Die gleichen Produkte erhielt man beim Erhitzen von **1a** in Lösung (Dioxan oder Chlorbenzol).

Thermolyse von Cyclobutenester 1b: 280 g **1b** wurden 10 min auf 120 °C erhitzt. Chromatographie an SiO₂ mit Ether/Petrolether (1:3) ergab vier Fraktionen. Die erste Fraktion bestand wiederum aus dem Kohlenwasserstoff **17** (250 mg, 40% Anteil an der Spaltung). Die zweite Fraktion (1.00 g, 57% Anteil) lieferte **21**, das beim Erhitzen auf 110 °C Phthalsäure-dimethylester abspaltete.

1-(1,2,3-Trimethyl-4-methylen-2-cyclobuten-1-yl)-2,5-cyclohexadien-1,2-dicarbonensäure-dimethylester (21): Farblose Kristalle, Schmp. 100–101 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.84 (t, 1H, J = 3 Hz), 5.80 (br. s, 2H), 4.25 (s, 1H), 4.12 (s, 1H), 3.63 (s, 3H), 3.60 (s, 3H), 2.84 (m, 2H), 1.73 (q, 3H, J = 1 Hz), 1.47 (br. s, 6H). – IR (CCl₄): 1740, 1720 cm⁻¹ (C=O). – UV (2-Methylbutan): λ_{max} (ε) = 235 nm (10300). – MS: Intensivster Peak bei m/e = 107 (Trimethylmethylencyclobuten).

C₁₈H₂₂O₄ (302.4) Ber. C 71.50 H 7.33 Gef. C 71.22 H 7.26

Die dritte Fraktion (60 mg, 3% Anteil) enthielt **3b**. Die vierte Fraktion gab nach Verdampfen des Lösungsmittels Phthalsäure-dimethylester (**2b**).

Thermolyse von Cyclobutendiol 1c und Cyclobutenether 1d: Die Thermolyse von **1c** in Substanz lief sehr viel schwerer ab als die von **1a** und **b**. Die beiden einzigen Produkte, die aus dem sich bei 170 °C bildenden Harz isoliert werden konnten, waren Kohlenwasserstoff **17** und Phthalalkohol **2c**. Der Ether **1d** erwies sich bis 200 °C als thermisch stabil. Beim Erhitzen über diese Temp. wurden keine definierten Produkte mehr gefunden.

Gasphasenpyrolyse von Cyclobutenanhydrid 1a und Cyclobutenester 1b: Eine benzolische Lösung von **1a** (78 mmol) wurde in einen 190 °C heißen Pyrolyseofen getropft. Die in Kühlfallen aufgefangenen Produkte waren: **17** (46% Anteil an der Spaltung), **18A** (37%) und **20** (17%). Unter gleichen Bedingungen gab der Ester **1b**: **17** (38%), **21** (50%), **3b** (9%). Schickte man **1b** unter dem eigenen Dampfdruck i. Hochvak. durch ein 210 °C heißes Pyrolyserohr, so isolierte man **17** (28% Anteil an der Spaltung), **2b** (66%), **21** (30%), **3b** (4%) und zusätzlich *Octamethylcyclooctatetraen (24)* (4%).

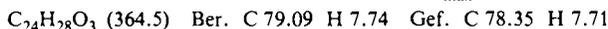
Thermolyse von Bicyclobutanenhydrid 3a: 200 mg **3a** wurden im Reagenzglas unter Stickstoff 50 min bei 145 °C gehalten. Aus dem Reaktionsgemisch sublimierte Phthalsäureanhydrid (**2a**) in feinen Nadeln ab. Das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) des Rohproduktes ließ folgende Zusammensetzung an bereits bekannten Substanzen erkennen: 30–35% **2a**, 25–30% Polycyclus **18A**, 5–10% Tricyclus **20**, < 5% *1,2,3,4-Tetramethylnaphthalin (22)*, ≈ 5% *1,2,3,4-Tetramethylbenzol (23)* (Vergleich mit authentischen Proben).

C. Belichtung der Dihydrobenzol-Derivate 1 und 3 in Lösung bei Raumtemperatur

Belichtung der Cyclobuten-Derivate 1a–d: Die Verbindungen **1a–d** wurden in [D₈]Dioxan gelöst und in Quarz-NMR-Röhrchen mit zwei Hg-Niederdruck-Spirallampen belichtet. Nach jeweils 5 min wurde zur Verfolgung des Umsatzes ein Spektrum aufgenommen. Nach 15 min war bereits bei allen Substanzen eine vollständige Spaltung des Ausgangsproduktes erreicht. Die entstandenen Kohlenwasserstoffe wurden mit Hilfe von NMR-Spektren-Vergleich und dünn-schichtchromatographischen R_F-Werten identifiziert. Für die sensibilisierte Belichtung wurden die Verbindungen in [D₆]Aceton gelöst und im NMR-Röhrchen mit einer Hg-Hochdrucklampe (Solidex-Filter) belichtet. Die Isolierung und Identifizierung der entstandenen Kohlenwasserstoffe wurde wie bei der unsensibilisierten Belichtung durchgeführt. Belichtung von **17** in Aceton in Gegenwart von Phthalsäureanhydrid (**2a**) mit einer Hg-Hochdrucklampe führte laut NMR-spektroskopischer Analyse zu einem Gemisch von **17**, **24** und **25**.

Belichtung der Bicyclobutan-Derivate 3a und b: Eine Lösung von 150 mg **3a** in 4 ml Rigisolve/Diethylether (1:1) wurde entgast, in zwei enge Quarzrohre eingeschmolzen und bei 0°C 55 min belichtet (Hg-Niederdrucklampe, Vycorfilter). Das ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts (CDCl₃) machte folgende Zusammensetzung erkennbar: 25–30% Polycyclus **18B**, 10–15% Polycyclus **19**, 5–10% Naphthalinderivat **22** und 30–35% Phthalsäureanhydrid (**2a**). Durch Plattenchromatographie (7 Silica-Rapid, Woelm, 0.25 mm 20 × 20 cm) mit Methylenchlorid/Petrolether (1:5) konnten folgende Fraktionen abgetrennt werden: 10 mg **22**, 15 mg stark verunreinigte Phthalsäure, 8 mg **19** und 35 mg **18B**. Letzteres wurde durch Umkristallisieren aus Methanol/Petrolether/Essigester (6:5:1) und Sublimation bei 70°C/0.01 Torr rein gewonnen.

Polycyclus 18B (isomer zu 18A): Farblose Kristalle, Schmp. 236–238°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.93 (s, 6H), 1.03 (s, 6H), 1.38 (s, 6H), 1.49 (s, 6H), 2.84 (m, 2H), 6.42 (m, 2H). – IR (KBr): 1833, 1768 cm⁻¹ (Anhydrid). – UV (Ethanol): λ_{max} (ε) = 220 nm (1620).



Eine Lösung von 10 mg (0.03 mmol) **3b** in deuteriertem Methylcyclohexan wurde im Quarz-NMR-Rohr mit zwei Hg-Niederdruck-Spirallampen (254 nm, 2 × 150 W, Vycor-Filter) bestrahlt. Bereits nach einer Belichtungszeit von 15 min war im NMR-Spektrum kein Ausgangsprodukt mehr zu sehen; es hatte quantitative Spaltung zum *syn*-Tricyclus **17** und Phthalsäureester **2b** stattgefunden.

D. Bestrahlungen in organischen Matrices

Belichtung der Cyclobuten-Derivate 1a–d: Die Verbindungen **1a–d** wurden als 10⁻² M Lösungen in 2-Methyltetrahydrofuran (2-MTHF) in dünnwandigen Quarzröhrchen (Ø = 2 mm) in einem Quarz-Dewargefäß auf –196°C abgekühlt, wobei die Lösung zu einem harten Glas erstarrte, und mit zwei 100-W-Hg-Niederdruck-Lampen 1 h belichtet. Dabei färbte sich bei **1a** die Matrix rot, bei **1b** gelb, bei **1c** und **d** trat eine schwache Gelbfärbung auf. Nach Beendigung der Belichtung verschwand beim Auftauen der Matrices sowohl die rote als auch die gelbe Farbe bei **1a** und **b**, während bei den beiden anderen Substanzen die gelbliche Färbung bestehen blieb. Nach Abziehen des Lösungsmittels und dünnschichtchromatographischer Trennung mit Ether/Petrolether (1:1) wurden in allen Fällen nur der Kohlenwasserstoff **17** und die aromatischen Partermoleküle **2a–d** gefunden.

Belichtung der Bicyclobutan-Derivate 3a und b: 20 mg **3a** wurden in 8 ml Rigisolve/Diethylether (1:1) gelöst und nach Entgasen in 4 Quarzrohre von 4.5 mm Durchmesser eingeschmolzen. Bei –196°C wurde die Matrix 7.5 h im Photoreaktor (254 nm, Vycorglas) belichtet. An der Rotfärbung der Randzone war zu erkennen, daß die Strahlung nur in die äußeren Bereiche der Proben eindrang. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte folgende Zusammensetzung des Produktgemisches: 50% Ausgangsprodukt **3a**, 30–35% Naphthalinderivat **22**, 5–10% Kohlenwasserstoff **17** und 5–10% Phthalsäureanhydrid (**2a**). 10 mg (0.03 mmol) **3b** wurden in 70 ml Rigisolve gelöst und in 6 Quarzrohren bei –196°C im Photoreaktor (254 nm, Vycor-Filter) 6 h belichtet. Nach Auftauen der Matrix wurde das Lösungsmittel abgezogen und das Photolyseprodukt NMR-spektroskopisch untersucht. Es enthielt neben etwas Ausgangsprodukt nur den *syn*-Tricyclus **17** und Phthalsäureester **2b** im Verhältnis 1:1.

Belichtung der Anhydride 1a und 3a (UV-Versuch): Eine Lösung von 5.9 mg **1a** in 10 ml Rigisolve/Diethylether (1:1) wurde in einer Quarzküvette (Cary-Liquid-Helium-Dewar, Schichtdicke 1 mm) mit flüssigem Stickstoff bei –196°C eingefroren und mit Hg-Niederdrucklampen belichtet. Der Belichtungsverlauf wurde durch UV-Spektren verfolgt. Nach einer Bestrahlungsdauer von 10 min war die Absorption der Ausgangsverbindung bei 252 nm weg, und es waren neue Maxima bei 288, 299 nm (Phthalsäureanhydrid) und eine breite, intensive Bande bei 519 nm (CT-Bande **4** → **2a**) zu beobachten. Die Matrix war tiefrot. Bei weiterer Belichtung nahm die In-

intensität der CT-Bande ab und hatte nach 7.5 h noch ca. 50% der ursprünglichen Intensität. Die Lage des Absorptionsmaximums strebte dabei gegen 492 nm. Mit einer Lösung aus 3.7 mg **3a** in 10 ml Rigisolve/Diethylether (1:1) wurde analog verfahren. Die Maxima der Ausgangsverbindung (270, 259 und 248 nm) waren nach 40 min Bestrahlung verschwunden. Es waren neue Banden bei 293 und 282 nm (vermutlich Tetramethylnaphthalin, das die Absorption des Phthalsäureanhydrids überdeckt) und eine breite Bande bei 486 nm (CT-Bande **4** → **2a**) zu erkennen. Die Matrix war rot. Nach einer Bestrahlungsdauer von 160 min hatte die CT-Bande um ca. 25% abgenommen.

*Belichtung der Diester **1b** und **3b** (UV-Versuch):* $0.5 \cdot 10^{-2}$ M Lösungen von **1b** und **3b** in entgastem Rigisolve, 2-Methyltetrahydrofuran, Methylcyclohexan und EPA (Ether/Petrolether/Ethanol = 3:2:1) wurden in Quarzzellen (Schichtdicke 1 mm) in einem Tieftemperatur-Dewargefäß (Cary-Liquid-Helium-Dewar) bei -196°C mit Hg-Niederdrucklampen belichtet und der Verlauf der Belichtung durch UV-Spektren verfolgt. Im Falle von **1b** in 2-Methyltetrahydrofuran und Methylcyclohexan war ein flaches, breites Maximum bei 390 nm zu beobachten, die Matrix war gelb. Bei EPA als Matrixmaterial trat nur eine schwache Gelbfärbung auf, es war kein eindeutiges Maximum zu beobachten. Mit Rigisolve als Lösungsmittel blieb die Matrix farblos, es war keine langwellige Absorption zu registrieren. Im Falle von **3b** blieb die Matrix in allen vier Lösungsmitteln farblos. Die UV-Spektren zeigten kein langwelliges Maximum, sondern lediglich einen Anstieg der Grundlinie ab etwa 350 nm.

In Ergänzung zu der Matrix-Photolyse wurden **1b** und **3b** auch in Lösung bei tiefen Temperaturen belichtet (NMR-Versuch): Eine $2 \cdot 10^{-2}$ M, entgaste Lösung von **1b** und **3b** in $[\text{D}_8]\text{THF}/[\text{D}_6]\text{Dimethylether}$ (1:1) und TMS als innerem Standard wurde im abgeschmolzenen Quarz-NMR-Rohr 30 min in einem Hg-Niederdruck-Photoreaktor bei -140°C belichtet. Direkt danach wurde bei -120°C ein NMR-Spektrum aufgenommen. Es waren nur Signale des Dimeren **17** von Tetramethylcyclobutadien und des Phthalsäure-dimethylesters zu erkennen. Der analoge Versuch mit CCl_2F_2 als Lösungsmittel (10 mg/ml, Belichtungszeit 30 min, Belichtungstemp. -165°C , Messung bei -152°C und -140°C) brachte dasselbe Ergebnis.

E. Bestrahlungen in Edelgas-Matrizes

Die verwendeten Apparaturen und die allgemeine Arbeitsweise zum Herstellen der Matrizes sind an anderer Stelle¹⁹⁾ beschrieben.

*Bestrahlung der Anhydride **1a** und **3a***

Aufdampfbedingungen: 4 h, 50°C

*Anhydrid **1a** (IR-Versuch):*

Zeit [min]	Lampe/Filter	IR-Banden [cm^{-1}] UV-Banden [nm]	Verbindung	Bemerkungen
0	–	1883 s, 1880 sst, 1870 sst, 1241 st, 925 sst, 682 m	1a	Argon, 10 K
20	Hg-ND-Lampe/ Vycor	1858 m, 1790 sst, 1778 sst, 1260 st, 908 st, 705 st 1445 m, 1427 m, 1365 s, 1055 s, 1048 s	2a 4	Vollständiger Umsatz, Matrix rot, die relativen Intensitäten der Phthalsäureanhydridbanden, vor allem das Aufspaltungsmuster im Carbonylbereich, sind deutlich verschieden im Vergleich zu getrennt aufgedampftem 2a , vermutlich aufgrund von Charge-transfer-Wechselwirkungen mit 4

Zeit [min]	Lampe/ Filter	IR-Banden [cm^{-1}] UV-Banden [nm]	Verbin- dung	Bemerkungen
<i>Anhydrid 1a (UV-Versuch):</i>				
0	—	250	1a	Krypton, 10 K
10	Hg-ND- Lampe/ Vycor	525, 380 (Schulter) 291, 281	28a 2a	Vollständiger Umsatz, Matrix rot, ϵ der CT-Bande \approx 1800 (Annahme vollständiger Spaltung in 2a und 4 , Intensitätsvergleich mit 1a)
600	Hg-ND- Lampe/ Vycor	375, 355		Intensität der CT-Bande um ca. 50% geringer
<i>Anhydrid 3a (IR-Versuch):</i>				
0	—	1874 s, 1834 s, 1787 sst, 1780 sst, 1225 m, 934 sst, 691 m	3a	Argon, 10 K
45	Hg-ND- Lampe/ Vycor	1858 m, 1790 sst, 1779 sst, 1260 st, 908 st, 705 st 1445 s, 1427 s, 1058 s, 1050 s 750 s	2a 4 22	Vollständiger Umsatz, Matrix rot
<i>Anhydrid 3a (UV-Versuch):</i>				
0	—	277, 266, 256, 244	3a	Argon, 10 K
32	Hg-ND- Lampe/ Vycor	525, 380 (Schulter) 291, 281	28a 2a	Vollständiger Umsatz, Matrix rot, Intensität der CT-Bande um ca. 40% geringer als einer aus- schließlichen Spaltung in 4 und 2a entspräche

*Bestrahlung der Ester 1b und 3b**Ester 1b (IR-Versuch):* Aufdampfbedingungen: 4 h, 50°C

Zeit [min]	Lampe/ Filter	IR-Banden [cm^{-1}]	Verbin- dung	Bemerkungen
0	—	1745 sst, 1434 m, 1370 s, 1260 st, 1250 st, 1219 st, 1105 m, 1070 m, 1041 m, 721 m	1b	Argon, 10 K
12	Hg-ND- Lampe/ Vycor	1750 sst, 1434 m, 1295 sst, 1280 sst, 1191 m, 1122 m, 1076 m, 737 m, 699 m 1445 m, 1427 m, 1365 s, 1057 s, 1048 m	2b 4	Vollständiger Umsatz, Matrix gelb

Ester 1b (UV-Versuch): Die UV-Absorption von **1b** bei 260 nm (Krypton-Matrix, 10 K) war nach einer Bestrahlungsdauer von 6 min (Hg-ND-Lampe/Vycor) verschwunden. Es waren neue Banden bei 281, 273 nm (Phthalsäure-dimethylester) und ein breites flaches Maximum bei 395 nm (CT-Bande **4** → **2b**) zu registrieren. Der Extinktionskoeffizient der CT-Bande ließ sich unter der Annahme eines 100proz. Umsatzes **1b** → **2b** durch Vergleich mit der ursprünglichen Intensität der Bande von **1b** zu $\epsilon \approx 380$ abschätzen.

Ester 3b (IR-Versuch): Aufdampfbedingungen: 3 h, 50°C

Zeit [min]	Lampe/Filter	IR-Banden [cm^{-1}]	Verbindung	Bemerkungen
0	–	1751 sst, 1743 sst, 1455 m, 1432 m, 1251 sst, 1243 sst, 1235 st, 1075 m, 1051 m, 1028 m, 772 m, 641 m	3b	Argon, 10 K
0.5	Hg-ND-Lampe/Vycor	wie oben, zusätzlich 720 s		Intensität der neuen Bande bleibt während der Belichtung solange konstant, wie noch Ausgangsverbindung vorhanden ist und nimmt erst gegen Ende der Reaktion ab
210	Hg-ND-Lampe/Vycor	1750 sst, 1434 m, 1295 sst, 1280 sst, 1191 m, 738 m, 698 m 1445 m, 1427 m, 1365 s, 1057 s, 1048 s	2b 4	Vollständiger Umsatz, Matrix schwach gelb

Ester 3b (UV-Versuch): Nach vollständiger Photospaltung von **3b** (Krypton-Matrix, 10 K) waren analog zu **1b** neue Absorptionen bei 281 und 272 nm (Phthalsäure-dimethylester), aber kein eindeutiges langwelliges Maximum, sondern lediglich ein kontinuierlicher Extinktionsanstieg ab ca. 500 nm mit einer flachen Schulter bei 390 nm zu erkennen.

Bestrahlung der Ether **1d** und **3d**

Ether 1d (IR-Versuch): Aufdampfbedingungen: 7 h, 50°C

Zeit [min]	Lampe/Filter	IR-Banden [cm^{-1}]	Verbindung	Bemerkungen
0	–	1433 m, 1363 m, 1048 m, 918 m, 710 sst	1d	Argon, 10 K
60	Hg-ND-Lampe	1050 st, 902 m, 736 st 1442 m, 1425 m, 1365 s, 1055 s	2d 4	Vollständiger Umsatz

Ether 3d (IR-Versuch): Aufdampfbedingungen: 1.5 h, Raumtemp.

Zeit [h]	Lampe/Filter	IR-Banden [cm^{-1}]	Verbindung	Bemerkungen
0	–	1435 m, 1375 m, 1070 st, 1030 st, 930 st, 740 sst, 670 st	3d	Argon, 10 K
12	Hg-ND-Lampe/Vycor	wie oben	3d	Keine Veränderung des Spektrums
4	Hg-Hochdrucklampe, HBO 500	wie oben	3d	Keine Veränderung des Spektrums

Bestrahlung der Lactone 1e und 3e

Lacton 1e (IR-Versuch): Aufdampfbedingungen: 7 h, 50°C

Zeit [min]	Lampe/Filter	IR-Banden [cm^{-1}]	Verbindung	Bemerkungen
0	–	1773 sst, 1750 m, 1027 st, 731 m	1e	Argon, 10 K
8	Hg-ND-Lampe/Vycor	1807 s, 1786 sst, 1776 sst, 1755 m, 1042 m, 730 st	2e	Vollständiger Umsatz, Aufspaltungsmuster im Carbonylbereich von 2e weist Unterschiede zur getrennt aufgedampften Verbindung auf
		1443 m, 1427 m, 1058 s	4	Banden bei 1365 und 1048 von 4 durch 2e überdeckt

Lacton 3e (IR-Versuch): Aufdampfbedingungen: 12 h, 50°C

0	–	1775 sst, 1756 m, 1031 m, 680 s	3e	Argon, 10 K
68	Hg-ND-Lampe/Vycor	1785 sst, 1775 st, 1038 m, 728 m	2e	Übereinstimmung mit Photolyse von 1e
		1442 s, 1425 s, 1057 s	4	

Bestrahlung von Phthalsäureanhydrid (2a): Die Aufdampfzeit war bei Raumtemp. 5 h, bei 50°C 3 h. Die Belichtung geschah mit 2 Hg-ND-Spirallampen, der Verlauf der Reaktion wurde durch IR- und UV-Spektren verfolgt. Nach 1 h ließen sich nur die IR-Banden für CO₂, CO und Dehydrobenzol¹⁵⁾ (460, 735, 845, 1038 und 1052 cm^{-1}) registrieren. Neue markante UV-Absorptionen traten nicht auf, es war nur ein kontinuierlicher Anstieg unterhalb von etwa 400 nm mit einigen Spitzen im Bereich der Absorptionsbanden von Phthalsäureanhydrid zu erkennen.

- ¹⁾ 35. Mitteil.: G. Maier, M. Schneider, G. Kreiling und W. Mayer, Chem. Ber. **114**, 3922 (1981), vorstehend.
- ²⁾ G. Maier, W. Mayer, C. Haacke und R. Askani, Angew. Chem. **85**, 1057 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 1016 (1973).
- ³⁾ C. Haacke, Diplomarbeit, Univ. Marburg 1973.
- ⁴⁾ G. J. Poos, G. E. Arth, R. E. Beyler und L. H. Sarett, J. Am. Chem. Soc. **75**, 422 (1953).
- ⁵⁾ Zusammenfassung über Reaktionen an SiO₂-Oberflächen: G. H. Posner, Angew. Chem. **90**, 527 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 487 (1978).
- ⁶⁾ ^{6a)} U. Kruerke, Chem. Ber. **95**, 174 (1962). – ^{6b)} T. L. Ho und G. A. Olah, Angew. Chem. **88**, 847 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 774 (1976).
- ⁷⁾ P. A. Bartlett und W. S. Johnson, Tetrahedron Lett. **1970**, 4459.
- ⁸⁾ K. E. Pfitzner und J. G. Moffatt, J. Am. Chem. Soc. **87**, 5661 (1965).
- ⁹⁾ G. Maier und W. Sauer, Angew. Chem. **87**, 675 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 648 (1975).
- ¹⁰⁾ Auch Gasphasenpyrolysen von **1a** und **b** zeitigen dieselben Resultate. Es ist daher fraglich, ob Skell und Mitarbb.¹¹⁾ bei ihren Versuchen tatsächlich Triplett-Tetramethylcyclobutadien erzeugt haben.
- ¹¹⁾ P. S. Skell und R. J. Petersen, J. Am. Chem. Soc. **86**, 2530 (1964); R. G. Doerr und P. S. Skell, ebenda **89**, 3062 (1967).
- ¹²⁾ E. Vogel, Angew. Chem. **74**, 829 (1962).
- ¹³⁾ Die ersten Belichtungsversuche sind von G. Kreiling durchgeführt worden: Dissertation, Univ. Marburg 1975.
- ¹⁴⁾ Für die Durchführung der Tieftemperatur-NMR-Messungen sind wir Herrn Prof. J. M. F. Oth, ETH Zürich, zu Dank verpflichtet.
- ¹⁵⁾ Das gemessene IR-Spektrum deckt sich mit Literaturangaben: O. L. Chapman, L. Mattes, C. L. McIntosh, J. Pacansky, C. V. Calder und G. Orr, J. Am. Chem. Soc. **95**, 6134 (1973).
- ¹⁶⁾ Das UV-Spektrum zeigt keine ausgeprägten Maxima; siehe auch R. S. Berry, G. N. Spokes und M. Stiles, J. Am. Chem. Soc. **82**, 5240 (1960); **84**, 3570 (1962).
- ¹⁷⁾ K. Alder und K. H. Backendorf, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **71**, 2199 (1938).
- ¹⁸⁾ E. H. Gold und T. J. Katz, J. Org. Chem. **31**, 372 (1966).
- ¹⁹⁾ ^{19a)} G. Maier und H. P. Reisenauer, Chem. Ber. **114**, 3959 (1981), nachstehend. – ^{19b)} G. Maier und U. Schäfer, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 798.

[127/81]