

Carbene, 28¹⁾**2,3,4-Tri-*tert*-butylcyclobutadien-1-carbonsäure-*tert*-butylester***Philipp Eisenbarth und Manfred Regitz* *Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Paul-Ehrlich-Str., D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 22. März 1982

Der Cyclopropenyl-diazoessigester **3a** – zugänglich aus Tri-*tert*-butylcyclopropenylium-bromid (**1**) und dem Quecksilber-bis(diazoessigester) **2a** – ist Ausgangsprodukt zur Herstellung der Titelverbindung **5a**. Das photolytisch aus **3a** erzeugte Carben **4a** ist sowohl für die Bildung des Cyclobutadiens **5a** verantwortlich als auch für das Entstehen der Acetylene **6** und **7a**. Acetylenbildung wird auch bei der Blitzpyrolyse von **3a** (Bildung von **6**, **7a**, **8** und **9**) sowie **5a** (Bildung von **6**, **8** und **9**) beobachtet. Das extrem sauerstoffempfindliche Cyclobutadien **5a** (\rightarrow **16**) zeigt ausgeprägtes Cycloadditionsverhalten gegenüber Dienophilen. Mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester, Maleinsäureanhydrid, Cyclopentadien, Azodicarbonsäure-diethylester und 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion werden Cycloaddukte isoliert (**17**, **18**, **19**, **20**, **21**). In die Reihe der Diazadihydro-Dewar-Benzole (**23**) gelangt man ebenfalls bei der Umsetzung der Cyclopropenyl-diazoester **3** mit dem Triazolindion; die Betaine **22** und **24** werden als Zwischenstufen dieser Reaktion angesehen.

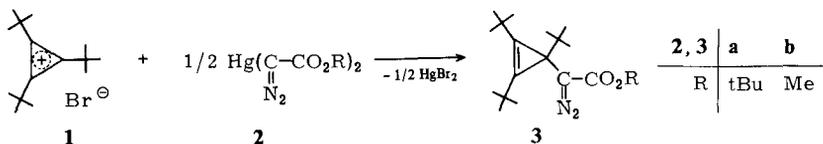
Carbenes, 28¹⁾***tert*-Butyl 2,3,4-Tri-*tert*-butylcyclobutadiene-1-carboxylate**

The cyclopropenyldiazoacetate **3a** – available from tri-*tert*-butylcyclopropenylium bromide (**1**) and the mercury bis(diazoacetate) **2a** – is the starting material for the synthesis of the title compound **5a**. The carbene **4a**, generated photolytically from **3a**, is responsible for the formation of both the cyclobutadiene **5a** and the acetylenes **6** and **7a**. Acetylene formation is also observed in the flash pyrolysis of **3a** (formation of **6**, **7a**, **8**, and **9**) and **5a** (formation of **6**, **8**, and **9**). The extremely air sensitive cyclobutadiene **5a** (\rightarrow **16**) shows a pronounced cycloaddition behaviour towards dienophiles. With dimethyl acetylenedicarboxylate, maleic anhydride, cyclopentadiene, diethyl azodicarboxylate and 4-phenyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione cycloadducts were isolated (**17**, **18**, **19**, **20**, **21**). The series of the diazadihydro Dewar benzenes is also entered by the reaction of the cyclopropenyldiazoacetates **3** with the triazolinedione; the betaines **22** and **24** are regarded to be intermediates of this reaction.

Kürzlich haben wir gezeigt, daß Cyclopropenylium-Kationen geeignete Elektrophile zur Substitution von Diazomethylverbindungen sind²⁾; auf diesem Wege sind substituierte Diazomethylcyclopropene gut zugänglich^{3,4)}, deren Chemie weitestgehend unerschlossen ist. In der vorliegenden Arbeit gehen wir hauptsächlich am Beispiel von **3a** Teilaspekten der Frage nach, ob und inwieweit solche Diazoalkane einen Zugang in die Cyclobutadien- bzw. Tetrahydranchemie ermöglichen.

Cyclopropenyl-diazoessigester **3a**

Als Modellschubstanz für unsere Untersuchungen dient überwiegend der bisher unbekannte Cyclopropenyl-diazoessigester **3a**, der aus dem Cyclopropenylumbromid **1** und dem Quecksilber-bis(diazoester) **2a** in Benzol entsteht. Letzterer wurde in Anlehnung an die bereits von *Buchner*⁵⁾ beschriebene Umsetzung von Diazoessigsäure-ethylester mit Quecksilberoxid zu **2** ($R = C_2H_5$) synthetisiert. Für die Substituentenwahl in den beiden Edukten waren sterische Gründe ausschlaggebend.

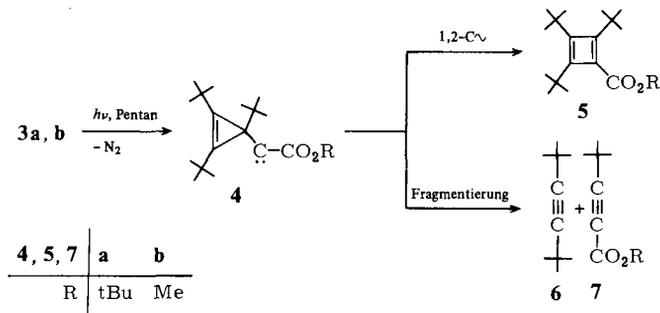


Elementaranalytische sowie IR-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-spektroskopische Daten lassen keine Zweifel an der Konstitution des Cyclopropenyl-diazoessigesters **3a** (s. experimenteller Teil). Auf gleichem Wege ist auch der Methylester **3b** zugänglich⁴⁾.

Cyclobutadien **5a**

Bestrahlt man die Diazoverbindung **3a** in Pentan bei Raumtemperatur unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit, so enthält die rotbraune Photolyselösung das Cyclobutadien **5a** sowie die beiden Acetylene **6** und **7a** im Verhältnis 54:23:23 (¹H-NMR-spektroskopisch). Weder ein Wechsel zu Ether als Solvens noch Temperaturabsenkung auf -78°C haben Einfluß auf das Produktverhältnis der Photolyse. Völlig analog liefert die Bestrahlung von **3b** (Pentan, -78°C) das Cyclobutadien **5b** sowie die beiden Acetylene **6** und **7b** in praktisch gleichem Produktverhältnis. Dieses Ergebnis steht im partiellen Widerspruch zu der unter gleichen Bedingungen von *Masamune* und Mitarbb.⁶⁾ durchgeführten Photolyse von **3b**, die quantitativ **5b** liefern soll.

Zur Isolierung des Cyclobutadiens **5a** entfernt man Solvens und symmetrisch substituiertes Acetylen **6** destillativ im Vakuum bei Raumtemperatur, sublimiert dann nach der Schlenkrohr-Technik den Acetylen-carbonsäureester **7a** heraus und destilliert das im Rückstand befindliche Cyclobutadien bei einer Badtemperatur von $180-190^\circ\text{C}$. Dies belegt in eindrucksvoller Weise die thermische Stabilität des Antiaromaten.



Die orangebraunen Kristalle von **5a** sind extrem sauerstoffempfindlich, jedoch recht reaktionsträge gegenüber Wasser. IR-Absorption (Heptan) bei 1618 cm^{-1} ist vermutlich der unsymmetrisch substituierten C/C-Doppelbindung zuzuschreiben (vergleichbar substituierte Cyclobutene absorbieren ebenfalls in diesem Bereich⁷⁾). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) von **5a** treten drei *tert*-Butylsignale ($\delta = 1.14, 1.16$ und 1.46) im Verhältnis 2:1:1 auf; sie sind demnach den 2-/4-, der 3-ständigen sowie der Ester-*tert*-Butylgruppe zuzuordnen. Interessanterweise erfährt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5a** in Benzol eine signifikante Veränderung: Während die *tert*-Butylgruppen an C-2 und C-4 paramagnetisch verschoben werden ($\delta = 1.20$), erfährt die gleiche Gruppe im Esterrest einen diamagnetischen Shift ($\delta = 1.40$); die chemische Verschiebung der 3-ständigen *tert*-Butylgruppe bleibt praktisch unverändert ($\delta = 1.17$).

Konstitutionskonform ist auch das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) von **5a**. Die C-Atome der *tert*-Butylgruppen an C-2 und C-4 haben gleiche chemische Verschiebung ($\delta = 29.4$ für die primären, 34.2 für die quartären Kohlenstoffe). Entsprechendes gilt für C-2 und C-4 selbst ($\delta = 152.7$); C-1 und C-3 treten bei $\delta = 132.1$ bzw. 146.9 in Resonanz. Sonderbarerweise absorbieren die Kohlenstoffatome 1, 2 und 4 von **5b** bei gleichem Feld ($\delta = 154.5$)⁶⁾.

Aus der NMR-spektroskopischen Identität von C-2 und C-4 bzw. der an diesen gebundenen Substituenten auf eine quadratische Struktur von **5a** zu schließen, wäre vorzuziehen, da auch eine rasche Valenzisomerie in rechteckigem **5a** das Phänomen erklären würde^{8,9)}.

Mechanistische Betrachtung

Die Schlüsselrolle bei der Photoreaktion $3 \rightarrow 5 + 6 + 7$ kommt zweifelsfrei dem Carben **4** zu. Von diesem geht sowohl die Bildung von **5** durch 1,2-C-Verschiebung aus als auch die Acetylenbildung durch cheletropen Zerfall^{3,10)}, wobei die Cyclobutadienbildung bei weitem dominiert (ca. 70:30). Auch von Cyclopropylcarbenen ist bekannt, daß sie entsprechend, d. h. unter gleichzeitiger Bildung eines Alkens sowie eines Alkyls zerfallen können¹¹⁾. Die durchaus diskussionswürdige [2 + 2]-Cycloreversion $5 \rightarrow 6 + 7$ kann mit Sicherheit ausgeschlossen werden, da z. B. **5a** unter authentischen Photolysebedingungen unverändert bleibt. Dieses Experiment lehrt gleichzeitig, daß im Gegensatz zur photochemischen Isomerisierung von Tetra-*tert*-butylcyclobutadien zu Tetra-*tert*-butyltetrahedran¹²⁾ **5a** zur Bildung eines stabilen Tetrahedrans nicht befähigt ist; dies ist durchaus im Einklang mit den von G. Maier und Mitarbb.¹²⁾ entwickelten Vorstellungen über die Stabilisierung des Tetrahedrangerüsts durch den sogenannten „Korsetteffekt“. Er geht offenbar bereits verloren, wenn auch nur eine *tert*-Butylgruppe durch einen *tert*-Butoxycarbonylrest ersetzt wird.

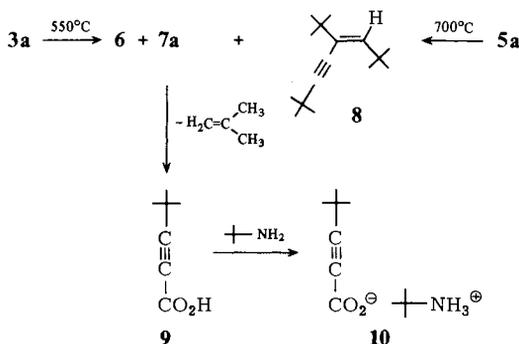
Schließlich wäre noch eine Tetrahedranzwischenstufe für die Bildung der Acetylene **6** und **7** zu diskutieren: Sie käme durch intramolekulare [2 + 1]-Cycloaddition des Carbenzentrums von **4** an die Cyclopropendoppelbindung des gleichen Moleküls zustande. Dagegen spricht eindeutig die Tatsache, daß durch geeignete Substituenten markierte Cyclopropenylcarbene ausschließlich die beiden aus dem cheletropen Zerfall resultierenden Alkine liefern, nicht aber die aus einem Tetrahedranzerfall resultierende Palette von vier Alkinen¹³⁾.

Über einen analogen Zerfall von 1,2-Diphenylcyclopropenylcarben in Tolan und Acetylen wurde kürzlich berichtet¹⁴⁾.

Blitzpyrolyse von 3a und 5a

Unterwirft man das Diazomethylcyclopropen **3a** der Blitzpyrolyse bei 550°C, so entstehen die Acetylene **6**, **7a**, **8** und **9** im Verhältnis 45:5:10:40 (¹H-NMR-spektroskopisch). Die Verbindungen **6** und **9** wurden durch Vergleich spektroskopischer Daten mit denen literaturbekannter Produkte identifiziert (s. experimenteller Teil; von **9** wurde zusätzlich ein *tert*-Butylammoniumsalz (**10**) hergestellt). Der Acetylen-carbonsäureester **7a** wurde – wie bereits dargelegt – auch bei der Herstellung von **5a** als Nebenprodukt isoliert und identifiziert. Die Konstitution des recht flüchtigen Enins **8**, das bei diesem Versuch nur ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen, bei der im Anschluß zu diskutierenden Blitzpyrolyse des Cyclobutadiens **5a** aber gaschromatographisch abgetrennt wurde, ist durch spektroskopische Daten untermauert. Im ¹H-NMR-Spektrum findet man drei *tert*-Butylgruppen ($\delta = 1.05, 1.15$ und 1.25) sowie ein olefinisches Proton ($\delta = 5.54$), dessen chemische Verschiebung mit dem an Hand der Additivitätsregeln berechneten Wert ($\delta = 5.60$)¹⁵⁾ recht gut übereinstimmt. Im Massenspektrum von **8** tritt u. a. ein intensiver Molekülpeak auf; die Aussagen des IR-Spektrums sind nicht eindeutig (s. experimenteller Teil).

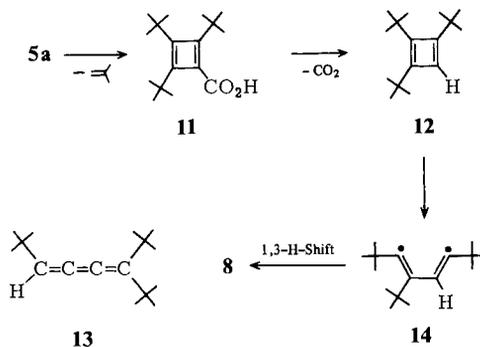
Mit letzter Konsequenz ist die Bildung des Butatriens **13** anstelle von **8** jedoch nicht auszuschließen. Doch haben auch MINDO/3-Rechnungen gezeigt, daß im unsubstituierten C₄H₄-System Vinylacetylen das thermodynamisch stabilste Isomere darstellt¹⁶⁾.



Die bei 700°C vorgenommene Blitzpyrolyse des Cyclobutadiens **5a** liefert – abgesehen von Isobuten – ein Acetylgemisch aus **6**, **8** und **9** im Verhältnis 40:20:40 (¹H-NMR-spektroskopisch), aus dem das Enin durch Gaschromatographie abgetrennt wurde. Daß im Gegensatz zur Blitzpyrolyse von **3a** kein **7a** mehr nachweisbar ist, mag der höheren Pyrolysetemperatur zugeschrieben werden, die die Reaktion **7a** → **9** fördert.

Bei der Interpretation der Blitzpyrolyse von **3a** darf man davon ausgehen, daß sie zunächst wie die Photolyse abläuft mit dem Carben **4a** als zentraler Zwischenstufe und anschließender Bildung von **6**, **7a** und **5a**. Der Acetylen-carbonsäureester verliert noch Isobuten zur Acetylen-carbonsäure **9**, das Cyclobutadien ist für das Entstehen des Enins

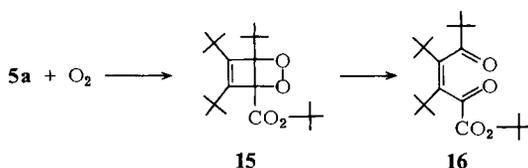
8 verantwortlich, möglicherweise aber auch für die partielle Bildung von **6** und **7a**, wie aus dem Resultat der Blitzpyrolyse von **5a** zu entnehmen ist.



Letztere stellt unseres Wissens das erste Beispiel einer [2 + 2]-Cycloreversion eines Cyclobutadiens in zwei Acetylenmoleküle dar¹⁷⁾. Für die Bildung des Enins **8** könnte **5a** via **11** in Tri-*tert*-butylcyclobutadien (**12**) übergehen, das dann der Ringöffnung zum Biradikal **14** unterliegt. Abschließender 1,3-H-Shift erklärt die Bildung von **8**; wesentlich schwieriger wäre es, eine plausible Interpretation für das Entstehen des Isomeren **13** zu geben. Natürlich können Isobuten- und Kohlendioxidabspaltung auch später, als hier formuliert, erfolgen.

Oxidation von **5a**

Wie bei anderen stabilen Cyclobutadienen¹⁸⁻²⁰⁾ ist auch im Falle von **5a** die Oxidation mit Triplett-Sauerstoff die am schnellsten ablaufende Umsetzung, obwohl man für das Cyclobutadien einen Singulett-Grundzustand annehmen sollte²¹⁾. Setzt man eine Lösung von **5a** oder das kristalline Cyclobutadien der Luft aus, so tritt innerhalb von Sekunden Entfärbung ein.

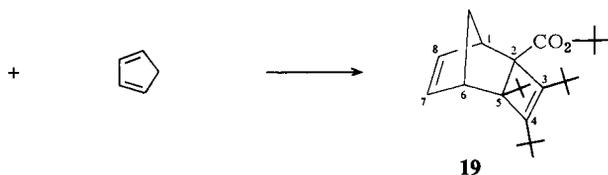
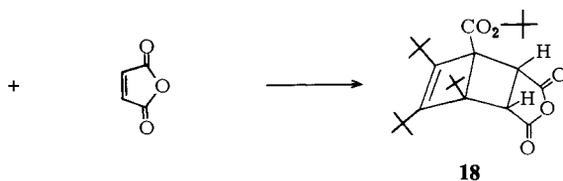
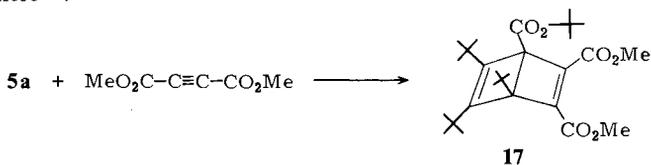


Aus dem komplexen Produktgemisch kann durch Säulenchromatographie das ungesättigte 1,4-Diketon **16** als Hauptprodukt (68%) abgetrennt werden. Auffallende Ähnlichkeit der IR- und ¹H-NMR-Daten von **16** mit denen der Oxidationsprodukte von Tri-²²⁾ und Tetra-*tert*-butylcyclobutadien²⁰⁾ sowie seine ¹³C-NMR-Absorptionen erhärten die angegebene Konstitution. So findet man die Carbonylkohlenstoffe C-5 und C-2 bei $\delta = 218.9$ bzw. 195.5 und 199.5 , wobei die Aufspaltung des letzteren Signals vermutlich auf Rotationsbehinderung zurückzuführen ist, der wir nicht weiter nachgegangen sind. Wäre der Angriff des Sauerstoffmoleküls an der durch zwei *tert*-Butylgruppen substituierten Doppelbindung erfolgt, was grundsätzlich möglich ist²²⁾,

so sollte beispielsweise die Differenz in der chemischen Verschiebung der beiden Carbo-nylkohlenstoffe wesentlich kleiner sein (weitere ^{13}C -Daten s. experimenteller Teil). Zwischenstufe der Oxidationsreaktion sollte das Dioxetan **15** sein, das wir aber nicht nachweisen konnten²³).

Cycloadditionen mit **5a**

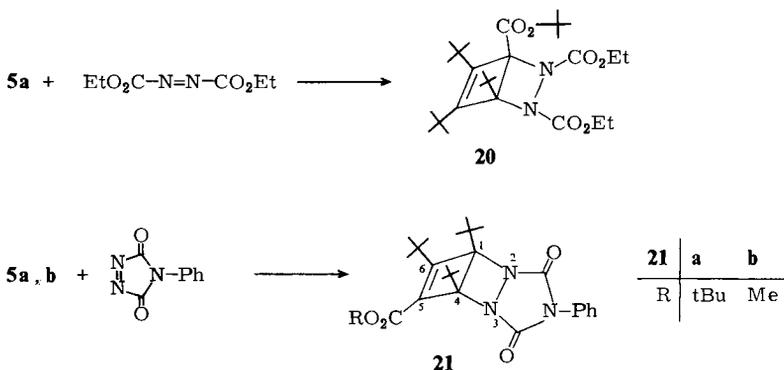
Das Cyclobutadien **5a** addiert Acetylendicarbonsäure-dimethylester glatt zum Dewar-Benzol **17**; bereits jetzt sei darauf verwiesen, daß sowohl in diesem Fall, wie auch bei den später zu behandelnden Reaktionen mit Maleinsäureanhydrid, Cyclopentadien und Azodicarbonsäure-diethylester der Angriff des Cycloadditionspartners an einem *tert*-butyl- sowie dem *tert*-butoxycarbonylsubstituierten Kohlenstoff von **5a** erfolgt. Konstitutionsbeweisend sind neben elementaranalytischen, IR- und ^1H -NMR-Daten vor allem die ^{13}C -NMR-Werte von **17**: Außer den Brückenkopfkohlenstoffen ($\delta = 66.6$ bzw. 73.7) sind vor allem die Absorptionen der olefinischen Kohlenstoffe ($\delta = 146.4, 150.7, 153.3$ und 157.3 für C-2, C-3, C-5 und C-6) zu erwähnen. Im Gegensatz zu zahlreichen bekannten Dewar-Benzolderivaten²⁴ findet die Isomerisierung von **17** zum entsprechenden Benzolderivat weder in Xylol (5 h bei 140°C) noch in Mesitylen (1 h bei 165°C) statt. Vermutlich ist auch im vorliegenden Fall das Dewar-Benzolderivat aufgrund der sterischen Gegebenheiten thermodynamisch stabiler als das Benzolisomere²⁵).



Mit Maleinsäureanhydrid geht **5a** [4 + 2]-Cycloaddition zum Dihydro-Dewar-Benzol **18** ein, für das wir die *endo*-Konfiguration vorgesehen haben; sie wurde chemisch bewiesen für das Cycloaddukt aus **5b** und dem gleichen Dienophil⁶. Die spektroskopischen Daten von **18** (s. experimenteller Teil) harmonisieren mit dem Konstitutionsvorschlag und bedürfen keiner weiteren Interpretation.

Gegenüber Cyclopentadien verhält sich **5a** eindeutig als Dienophil, wie die Bildung von **19** zeigt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) des Cycloadduktes erscheinen die Protonen an C-9 bei $\delta = 1.83$ und 2.38 als XY-Teil eines ABLMXY-Systems. Während die beiden Protonen an den Brückenkopfaten C-1 und C-6 bei 2.78 und 2.98 in Resonanz treten, findet man den AB-Teil des komplexen Systems bei $\delta = 6.07$ und 6.26 (7-H und 8-H). Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) von **19** erscheinen die relativ ähnlichen olefinischen Kohlenstoffe C-7 und C-8 bei $\delta = 138.0$ und 140.5 ; C-3 und C-4 absorbieren bei $\delta = 149.5$ bzw. 156.9 . Die gesättigten Kohlenstoffe des Ringsystems treten bei $\delta = 46.8, 50.0, 63.3, 72.2$ und 57.3 in Resonanz (C-1 bzw. C-6, C-2 bzw. C-5 und C-9).

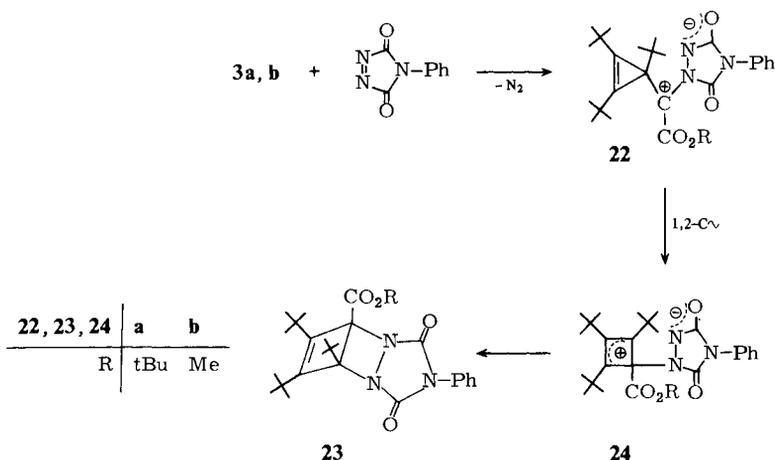
Azodicarbonsäure-diethylester, ein reaktives Dienophil, addiert sich an das Cyclobutadien **5a** zu **20** und eröffnet so einen Zugang in die Reihe der Diazadihydro-Dewar-Benzole (spektroskopische Daten s. experimenteller Teil).



Im Gegensatz zu den bisher erwähnten Cycloadditionsreaktionen reagiert das hoch-elektrophile Dienophil 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion mit **5a** und **b** an zwei *tert*-butylsubstituierten C-Atomen zu den Diazadihydro-Dewar-Benzolen **21a** und **b**. Es scheint, daß das Dienophil selektiv an der elektronreicheren Doppelbindung von **5** angreift und dabei die ungünstigeren sterischen Gegebenheiten überwindet. Bei der Reaktion von **5a** mit dem Triazolindion lassen sich im Filtrat von **21a** nur geringe Mengen des Isomeren **23a** $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachweisen (Verhältnis **21a**:**23a** $\approx 97:3$) (Konstitutionsargumente s. später).

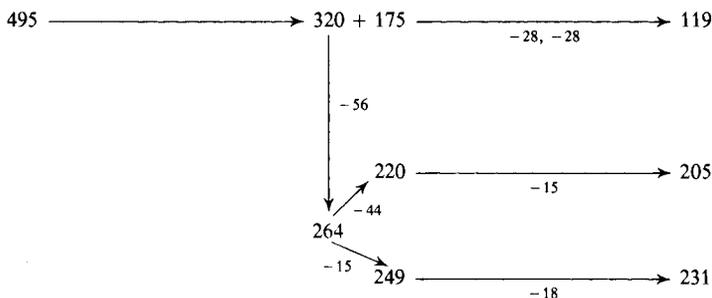
Überraschenderweise erhält man die zu **21a** und **b** konstitutionsisomeren Cycloaddukte **23a** und **b** ausschließlich und in guten Ausbeuten (75 bzw. 80%), wenn man die Cyclopropenyl-diazoester **3a** und **b** mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion in siedendem Benzol umsetzt. Auch wenn es sich formal bei **23a** und **b** um Cycloaddukte der Cyclobutadiene **5a** und **b** handelt, können diese aufgrund ihres zuvor geschilderten Cycloadditionsverhaltens gegenüber dem gleichen Partner als Zwischenstufen ausgeschlossen werden. Wir gehen vielmehr davon aus, daß die Diazoverbindungen **3a** und **b** als Nucleophile mit dem hochelektrophilen Stickstoff der Azoverbindung zu Diazoniumbetainen reagieren²⁶, die unter N_2 -Verlust zu den Azomethinimin-Dipolen **22** führen. Zahlreiche Dipole dieses Typs konnten von uns isoliert oder durch Abfangreak-

tionen nachgewiesen werden²⁷⁾. Im vorliegenden Fall geht **22** durch 1,2-C-Shift Ringaufweitung zum Isomeren **24** ein, das dann noch zu **23** cyclisiert. Die Bildung von **21** auf diesem Wege ist von vornherein ausgeschlossen.



IR- und ¹H-NMR-Spektren von **21a** und **b** sowie von **23a** und **b** sind sehr ähnlich und somit wenig aussagekräftig für die Konstitutionszuordnung. Im ¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃) findet man aber einen sehr deutlichen Hinweis: Die Diazadihydro-Dewar-Benzole **21a** und **b** zeigen für die olefinischen C-Atome C-5 und C-6 erwartungsgemäß recht unterschiedliche chemische Verschiebungen ($\delta = 137.6$ bzw. 135.8 und 157.2 bzw. 158.3), während die entsprechenden Signale von **23a** und **b** doch recht nahe beieinander liegen (alle zwischen $\delta = 152.7$ und 157.5).

Die Massenspektren von **21a** und **23a** stimmen weitestgehend überein, was darauf beruht, daß die Molekülonen beider Verbindungen hauptsächlich der Retro-Diels-Alder-Reaktion unterliegen, wie für **21a** modellhaft dargestellt wird. Man findet **5a** ($m/e = 320$, 4%) und *N*-Phenyltriazolindion ($m/e = 175$, 11%). Letzteres zerfällt weiter in Stickstoff, Kohlenmonoxid und Phenylisocyanat ($m/e = 119$, 50%).



Das Cyclobutadien verliert Isobuten ($m/e = 56$, 24%) zur entsprechenden Carbonsäure ($m/e = 264$, 32%), die zum Teil unter Verlust einer Methylgruppe in ein Fragment

$m/e = 249$ (51%) übergeht, das noch Wasser verliert ($m/e = 231$, 29%). Damit konkurriert die Decarboxylierung der Cyclobutadiencarbonsäure zu Tri-*tert*-butylcyclobutadien ($m/e = 220$, 7%), der ebenfalls noch eine Demethylierung folgt ($m/e = 205$, 19%).

In den $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **16**–**21** und **23** treten zuweilen verbreiterte oder auch aufgespaltene Resonanzsignale auf (s. experimenteller Teil), die vermutlich durch behinderte Rotation von *tert*-Butylgruppen oder des *tert*-Butoxycarbonylrestes verursacht werden.

Unser Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Unterstützung. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* schulden wir Dank für ein Promotionsstipendium. Frau *M. Alester* danken wir für die Ausführung der Elementaranalysen, Herrn *G. Haage* für die Aufnahme der Massenspektren.

Experimenteller Teil

Photolysen: Bestrahlungsgefäß nach *Schenk*²⁸⁾ aus Duran-50-Glas mit der Quecksilberhochdrucklampe Philips HPK, 125 W. – Säulenchromatographie: Verwendung von Kieselgel Woelm 0.05–0.2 mm; die Trennungen wurden an DC-Platten ALUGRAM SIL G/UV 254 mit den für die Säulenchromatographie verwendeten Fließmitteln dünn-schichtchromatographisch kontrolliert. – Schmelzpunkte: Heizblock, unkorrigiert. – IR-Spektren: Beckman IR-20 A. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian EM 390, Varian EM 360 und Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als innerer Standard). – $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als innerer Standard). – Massenspektren: Varian MAT 311. – Elementaranalysen: Perkin Elmer Analyser 240. – GC-Untersuchungen: Hewlett-Packard 5750. – Alle Umsetzungen der Cyclobutadiene **5a** und **b** wurden unter Argon ausgeführt (Schlenkrohrtechnik); die Lösungsmittel waren wasserfrei und unter Argon destilliert sowie aufbewahrt. – Blitzpyrolysen: Waagerechtes Quarzrohr (10 × 1.5 cm), beheizt mittels Rohrofen der Fa. Heraeus, Typ 20/65. Die Pyrolyseprodukte werden an einem mit flüssiger Luft gefüllten Kühlfinger abgeschieden. Es wird das Vakuumsystem der Fa. Brand, Typ 150 B verwendet.

*Quecksilber-bis(diazoessigsäure-*tert*-butylester)* (**2a**): Zu 14.2 g (100 mmol) Diazoessigsäure-*tert*-butylester²⁹⁾ gibt man unter Rühren bei 5–10°C portionsweise 10.8 g (50 mmol) gelbes Quecksilberoxid sowie 10.0 g wasserfreies Magnesiumsulfat über einen Zeitraum von 6 h. Gleichzeitig verdünnt man nach und nach mit insgesamt 100 ml Ether. Nach weiteren 2 h Rühren bei 5–10°C wird filtriert und i. Vak. eingedampft. Ausb. 19.6 g (81%) **2a** als gelbe Kristalle vom Zers.-P. 139–140°C (aus Petrolether 100–140°C). – IR (KBr): 2058 (C=N₂), 1645, 1631 cm⁻¹ (CO).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{HgN}_4\text{O}_4$ (482.9) Ber. C 29.85 H 3.76 N 11.60 Gef. C 29.9 H 3.81 N 11.5

*Diazo(1,2,3-tri-*tert*-butyl-2-cyclopropen-1-yl)essigsäure-*tert*-butylester* (**3a**): Zu 4.83 g (10.0 mmol) **2a** in 80 ml wasserfreiem Benzol gibt man unter Stickstoff bei 5–8°C innerhalb von 20 min portionsweise 5.75 g (20.0 mmol) **1**⁴⁾. Man rührt noch 1.5 h bei der gleichen Temp. und saugt das ausgefallene Quecksilber(II)-bromid ab. Eindampfen i. Vak. und Chromatographie des verbleibenden gelben Öles an 150 g Kieselgel mit 500 ml Benzol (Säule 50 × 2.8 cm) liefert 2.72–3.97 g (39–57%) analysenreines **3a** als gelbes Öl, das bei –5°C kristallisiert. Gelbe Kristalle vom Schmp. 41°C. – IR (KBr): 2075 (C=N₂), 1828 (C=C), 1690 cm⁻¹ (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 0.93$ (s, 9H, tBu-3), 1.25 (s, 18H, tBu-1 und 2), 1.46 (s, 9H, tBu-Ester). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 28.5, 29.8$ [(H₃C)₃C-3 und Ester], 31.0 [(H₃C)₃C-1 und 2], 31.8 [(H₃C)₃C-1

und 2], 38.6, 39.7 (C-3) und [(H₃C)₃C-3], 60.3 (C = N₂), 80.1 [(H₃C)₃C-Ester], 126.1 (C-1 und 2), 167.6 (C = O).

C₂₁H₃₆N₂O₂ (348.5) Ber. C 72.48 H 10.41 N 8.04 Gef. C 72.4 H 10.26 N 7.9

2,3,4-Tri-*tert*-butylcyclobutadien-1-carbonsäure-*tert*-butylester (**5a**): Die Lösung von 1.03 g (3.0 mmol) **3a** in 20 ml Pentan wird 9 h bei Raumtemp. bestrahlt (100% Stickstoff). Die rotbraune Photolyselelösung enthält **5a**, **6** und **7a** im Verhältnis 54:23:23 (¹H-NMR-spektroskopisch) und wird später unmittelbar für Cycloadditionsreaktionen eingesetzt. Nach Überführung in ein Schlenkrohr wird das Lösungsmittel sowie **6**³⁰ bei 20°C/0.1 Torr abdestilliert.

Anschließend sublimiert man 4,4-Dimethyl-2-pentinsäure-*tert*-butylester (**7a**) bei 50 bis 70°C/0.1 Torr vollständig aus dem Rückstand heraus. Ausb. 60 mg (11%) farblose Kristalle vom Schmp. 48°C. – IR (KBr): 2220 (C≡C), 1705 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.25 (s, 9H, *t*Bu-Acetylen), 1.47 (s, 9H, *t*Bu-Ester).

C₁₁H₁₈O₂ (182.3) Ber. C 72.49 H 9.95 Gef. C 72.3 H 9.86

Destillation des Rückstandes liefert 640 mg (67%) **5a** vom Sdp. 155–156°C/0.1 Torr (Badtemp. 180–190°C), das in der Vorlage umgehend erstarrt. Orangebraune Kristalle vom Schmp. 56–57°C. – IR (Heptan): 2970 (CH₃), 1705 (CO), 1618 (C=C), 1475, 1387, 1360, 1250, 1228, 1160, 1075, 845 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.14 (s, 18H, *t*Bu-2 und 4), 1.16 (s, 9H, *t*Bu-3), 1.46 (s, 9H, *t*Bu-Ester). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.17 (s, 9H, *t*Bu-3), 1.20 (s, 18H, *t*Bu-2 und 4), 1.40 (s, 9H, *t*Bu-Ester). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 27.7 [(H₃C)₃C-3 oder (H₃C)₃C-Ester], 29.4 [(H₃C)₃C-2 und 4], 31.1 [(H₃C)₃C-3 oder (H₃C)₃C-Ester], 32.5 [(H₃C)₃C-3], 34.2 [(H₃C)₃C-2 und 4], 80.5 [(H₃C)₃C-Ester], 132.1 (C-1), 146.9 (C-3), 152.7 (C-2 und 4), 165.8 (C=O).

C₂₁H₃₆O₂ (320.5) Ber. C 78.69 H 11.32 Gef.³¹ C 77.1 H 10.74

Blitzpyrolyse von 3a: Man pyrolysiert 0.87 g (2.5 mmol) **3a** innerhalb von 6 h bei 550°C und 3 · 10⁻⁵ Torr. Während der Pyrolyse steigt der Druck in der Apparatur infolge Stickstoff- und Isobutenabspaltung auf 10⁻² Torr an. Das gelbgrüne Pyrolysat (pH < 1) enthält **6**³⁰, **7a** (¹H-NMR- und IR-Vergleich mit dem aus **3a** durch Photolyse erhaltenen Produkt), **8** (¹H-NMR-Vergleich mit dem durch Blitzpyrolyse von **5a** erhaltenen Produkt) und **9**³² im Verhältnis von ca. 45:5:10:40 (¹H-NMR-spektroskopisch). Zur weiteren Charakterisierung von **9** wird das nach obiger Vorschrift erhaltene Pyrolysat in 5 ml Ether aufgenommen und mit 1.0 g (7facher Überschuß) *tert*-Butylamin versetzt. Man beläßt 1 h bei -5°C und saugt den Niederschlag ab. Ausb. 100 mg (25%) farbloses *tert*-Butylammonium-3,3-dimethyl-1-butin-1-carboxylat (**10**) vom Zers.-P. 129°C (aus Chloroform/Ether). – IR (KBr): 2230 (C≡C), 1650 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.20 (s, 9H, *t*Bu-2), 1.39 (s, 9H, *t*Bu-Ammonium), 7.75 (s, breit, [⊕]NH₃).

C₁₁H₂₁NO₂ (199.3) Ber. C 66.29 H 10.62 N 7.03 Gef. C 66.4 H 10.38 N 6.8

Blitzpyrolyse von 5a: Man pyrolysiert 640 mg (2.0 mmol) **5a** innerhalb von 2 h bei 8 · 10⁻⁵ Torr und 700°C, wobei gleichzeitig ca. 2 ml Deuteriochloroform auf den Kühlfinger aufgedampft werden. Im Verlauf der Pyrolyse steigt der Druck in der Apparatur infolge Isobutenbildung auf 10⁻² Torr an. Nach Beendigung der Pyrolyse und Auftauen erhält man eine gelbgrüne Lösung (pH < 1), die Isobuten³³, **6**³⁰, **8** und **9**³² im Verhältnis von ca. 50:20:10:20 enthält (¹H-NMR-spektroskopisch). Zur Isolierung von *trans*-4-*tert*-Butyl-2,2,7,7-tetramethyl-3-octen-5-in (**8**) wird das nach obiger Vorschrift erhaltene Pyrolysat einer präparativen GC-Trennung unterworfen (Säulenlänge 3.0 m, Durchmesser 6 mm, Trägermaterial Chromosorb W AW DMSC 80–100 Mesh, belegt mit 5% Apiezon L), wobei man **8** als gelbliche Flüssigkeit erhält. – IR (CCl₄): 2220 (sehr schwach, C≡C), 1708, 1608 cm⁻¹ (Doppelbindungsbereich). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.05, 1.15, 1.25 (jeweils s, 9H, *t*Bu-3, 4 und 6), 5.54 (s, 1H, CH-olef.). – MS (70 eV): *m/e* = 220 (19%, M⁺), 205 (18, M – CH₃), 163 (31, M – C₄H₉), 149 (35, M – C₄H₈, – CH₃), 135 (43,

M - C₄H₈, - CH₃, - CH₂), 121 (44, M - C₄H₉, - C₃H₆), 107 (35, M - C₄H₉, - C₃H₆, - CH₂), 105 (26, M - C₄H₉, - C₃H₆, - CH₃, - H), 91 (M - C₄H₉, - C₃H₆, - CH₃, - H, - CH₂), 69 (21, C₃H₉), 57 (100, C₄H₉), 55 (28, C₄H₇), 43 (27, C₃H₇), 41 (64, C₃H₅), 29 (31, C₂H₅).

3,4-Di-tert-butyl-6,6-dimethyl-2,5-dioxoheptansäure-tert-butylester (16): Die Lösung von 200 mg **5a** in 5 ml Deuteriochloroform wird der Luft ausgesetzt, wobei sie sich in wenigen Sekunden entfärbt und **16** zu ca. 70% entsteht (¹H-NMR-spektroskopisch). Eindampfen i. Vak. und Chromatographie an 25 g Kieselgel (Säule 50 × 1 cm) mit ca. 200 ml Petrolether (30–75°C)/Ether (7:1) liefert nach 20 mg farblosem, nicht weiter untersuchtem Produktgemisch 150 mg (68%) reines **16** als farbloses Öl. – IR (Film): 1742, 1710, 1668 cm⁻¹ (C=O/C=C-Bereich). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.11 (s, 9H, tBu-5), 1.31, 1.32 (jeweils s, 9H, tBu-3 und 4), 1.52 (s, 9H, tBu-Ester). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 27.7, 28.7, 32.1, 32.5 [jeweils (H₃C)₃C], 35.4, 35.5 [(H₃C)₃C-3 und 4], 44.8 [(H₃C)₃C-5], 83.9 [(H₃C)₃C-Ester], 141.5, 150.9 (C-3 und 4), 159.2 (C-1), 195.5, 199.5 (C-2), 218.9 (C-5). – MS (18 eV): m/e = 296 (90%, M - C₄H₈), 240 (25, M - 2 C₄H₈), 225 (19, M - 2 C₄H₈, - CH₃), 212 (16, M - 2 C₄H₈, - CO), 195 (16, M - C₄H₉, - C₄H₈, - CO₂), 181 (29, M - 3 C₄H₉), 85 (33, C₄H₉ - CO), 57 (100, C₄H₉), 56 (37, C₄H₈).

C₂₁H₃₆O₄ (352.5) Ber. C 71.55 H 10.29 Gef. C 70.0 H 9.84

4,5,6-Tri-tert-butylbicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien-1,2,3-tricarbonsäure-1-tert-butylester-2,3-dimethylester (17): Man versetzt die ca. 180 mg (0.6 mmol) **5a** enthaltende Photolyselösung von **3a** bei Raumtemp. mit 85 mg (0.6 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 5 ml Chloroform, wobei sich diese sofort entfärbt. Eindampfen i. Vak. und Chromatographie des öligen Rückstandes an 160 g Kieselgel (Säule 85 × 2.2 cm) mit 350 ml Chloroform liefert stark angereichertes **17**, das einer Kugelrohrdestillation bei 130–135°C (Ofentemp.)/0.08 Torr unterworfen wird. Dabei destillieren die Verunreinigungen ab und es bleibt reines **17** als Öl zurück, das beim Abkühlen langsam kristallisiert. Ausb. 200 mg (72%) farblose Kristalle vom Schmp. 95°C. – IR (KBr): 1720 (C=O), 1638 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.23 (breit), 1.25, 1.27 (jeweils s, 9H, tBu-4, 5 und 6), 1.43 (s, 9H, tBu-Ester), 3.78, 3.79 (jeweils s, 3H, OCH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 27.6, 28.6 (breit), 30.8, 31.3 [jeweils (H₃C)₃C], 33.9, 34.4, 34.5 [(H₃C)₃C-4, 5 und 6], 51.5, 51.9 (jeweils OCH₃), 66.6 (C-1), 73.7 (C-4), 81.2 [(H₃C)₃C-Ester], 146.4, 150.7 (C-2 und 3), 153.3, 157.3 (C-5 und 6), 162.8, 164.6 (jeweils CO₂Me), 170.2 (CO₂tBu).

C₂₇H₄₂O₆ (462.6) Ber. C 70.10 H 9.15 Gef. C 70.4 H 9.07

1-tert-Butoxycarbonyl-2,3,4-tri-tert-butylbicyclo[2.2.0]hex-2-en-endo-5,6-dicarbonsäureanhydrid (18): Man gibt zu der ca. 480 mg (1.5 mmol) **5a** enthaltenden Photolyselösung von **3a** bei Raumtemp. 150 mg (1.5 mmol) Maleinsäureanhydrid in 10 ml Ether, wobei sich diese sofort entfärbt. Nach Eindampfen i. Vak. und Zugabe von 10 ml Petrolether (30–75°C) kristallisieren beim Kühlen auf -5°C 50 mg nicht umgesetztes Maleinsäureanhydrid; aus der Mutterlauge erhält man bei erneutem Kühlen auf -5°C 125 mg (20%) **18**. Farblose Kristalle vom Schmp. 175°C (aus Ether). – IR (KBr): 1850, 1778 und 1748 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.13 (breites s, 9H, tBu-4), 1.23, 1.27 (jeweils s, 9H, tBu-2 und 3), 1.52 (s, 9H, tBu-Ester), 3.52 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 1H, 5-H), 4.20 (breites d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 6-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 27.9 (breit), 28.7 (breit), 31.0, 32.7 [jeweils (H₃C)₃C], 33.8, 34.2, 34.5 [(H₃C)₃C-2, 3 und 4], 39.9, 42.5 (C-5 oder 6), 40.7 (d, ¹J_{C,H} = 147.7 Hz, C-5 oder 6), 59.0 (C-1), 68.8 (C-4), 83.3 [(H₃C)₃C-Ester], 152.6, 156.8 (C-2 und 3), 171.4 (CO-Anhydrid), 172.4 (CO-Ester). – MS (70 eV): m/e = 418 (2.3%, M⁺), 362 (14, M - C₄H₈), 329 (26, M - 2 CO₂, - H), 305 (13, M - C₄H₉, - C₄H₈), 264 (17, M - Maleinsäureanhydrid, - C₄H₈), 249 (20, M - Maleinsäureanhydrid, - C₄H₈, - CH₃), 235 (52, M - 2 C₄H₈, - CO₂, - CO, + H), 219 (26, M - Maleinsäureanhydrid, - C₄H₉, - CO₂), 217 (27, M - C₄H₉, - C₄H₈, - 2 CO₂), 208 (67, M - Malein-

säureanhydrid, - C₄H₈, - C₄H₈), 207 [29, C₃(tBu)₃], 193 (24, M - Maleinsäureanhydrid, - 2 C₄H₈, - CH₃), 152 (41, M - Maleinsäureanhydrid, - C₄H₉, - 3 C₄H₈), 57 (100, C₄H₉), 56 (50, C₄H₈), 41 (26, C₃H₅).

C₂₅H₃₈O₅ (418.6) Ber. C 71.74 H 9.15 Gef. C 71.8 H 9.10

3,4,5-Tri-tert-butyltricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-2-carbonsäure-tert-butylester (19): Zu der Lösung von 416 mg (1.3 mmol) **5a** in 10 ml Pentan gibt man bei Raumtemp. 92.4 mg (1.4 mmol) Cyclopentadien in 2 ml Pentan, wobei innerhalb von 30 min Entfärbung eintritt. Man filtriert und entfernt das Lösungsmittel weitgehend i. Vak., wobei nach kurzem Stehenlassen Kristallisation einsetzt. Absaugen und Waschen mit möglichst wenig, auf ca. -50°C gekühltem Hexan liefert 170 mg (34%) **19** als farblose Kristalle vom Schmp. 89°C (aus Hexan). - IR (KBr): 1703 cm⁻¹ (C=O). - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.11, 1.17, 1.22 (jeweils s, jeweils 9H, tBu-3, 4 und 5), 1.49 (s, 9H, tBu-Ester), 1.74-1.92 (m, X-Teil eines ABLMXY-Systems, 1H, 9-H), 2.28-2.48 (m, Y-Teil eines ABLMXY-Systems, 1H, 9-H), 2.72-2.85, 2.92-3.04 (jeweils m, L- und M-Teil eines ABLMXY-Systems, jeweils 1H, 1-H und 6-H), 6.00-6.14, 6.18-6.33 (jeweils m, A- und B-Teil eines ABLMXY-Systems, jeweils 1H, 7-H und 8-H). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 28.0, 31.4, 31.8 (breit), 33.0 [jeweils (H₃C)₃C-3, 4, 5 und Ester], 32.6, 33.3, 34.3 [jeweils (H₃C)₃C-3, 4 und 5], 46.8, 50.0 (jeweils d mit Feinstruktur, ¹J_{C,H} = 144 bzw. 148 Hz, C-1 und 6), 57.3 (t, ¹J_{C,H} = 134 Hz, C-9), 63.3, 72.2 (C-2 und 5), 80.6 [(H₃C)₃C-Ester], 138.0, 140.5 (jeweils d mit Feinstruktur, ¹J_{C,H} = 168 Hz, C-7 und 8), 149.5, 156.9 (C-3 und 4), 176.8 (C=O).

C₂₆H₄₂O₂ (386.6) Ber. C 80.77 H 10.95 Gef. C 80.5 H 10.81

4,5,6-Tri-tert-butyl-2,3-diazabicyclo[2.2.0]hex-5-en-1,2,3-tricarbonsäure-1-tert-butylester-2,3-diethylester (20): Man versetzt die ca. 640 mg (2.0 mmol) **5a** enthaltende Photolyselelösung von **3a** bei Raumtemp. mit 350 mg (2.0 mmol) frisch destilliertem Azodicarbonsäure-diethylester in 10 ml Ether. Erst nach 12 h Rühren hat sich die Lösung entfärbt. Nach Eindampfen i. Vak. nimmt man den öligen Rückstand in 5 ml Petrolether (30-75°C) auf, wobei unter gleichzeitigem Kühlen und Anreiben 470 mg **20** auskristallisieren. Aus der Mutterlauge erhält man nach Einengen weitere 140 mg **20**. Gesamtausbe. 610 mg (62%). Farblose Kristalle vom Schmp. 86°C (aus Ether/Petrolether 30-75°C). - IR (KBr): 1729, 1709 cm⁻¹ (C=O). - ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 1.20, 1.330, 1.335 (jeweils s, 9H, tBu-4, 5 und 6), 1.25, 1.26 (jeweils t, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.51 (s, 9H, tBu-Ester), 4.01-4.32 (m, Überlagerung zweier ABX₃-Systeme, 4H, CH₂CH₃). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.4 (CH₂CH₃), 27.3 (breit), 27.8, 31.1, 32.1 [jeweils (H₃C)₃C], 33.2, 34.6, 35.3 [(H₃C)₃C-4, 5 und 6], 61.5, 62.3 (jeweils CH₂CH₃), 75.8 (C-1), 83.2 [(H₃C)₃C-Ester], 90.8 (C-4), 154.5, 158.6, 160.0 (C-5, 6 und CO₂Et), 166.5 (CO₂tBu). - MS (70 eV): m/e = 494 (1.4%, M⁺), 309 (12, M - 2 C₄H₈, - CO₂C₂H₅), 293 (11, M - C₄H₉, - C₄H₈, - 2 CO₂), 263 (10, M - Azodicarbonester, - C₄H₉), 219 (14, M - Azodicarbonester, - C₄H₉, - CO₂), 207 [13, C₃(tBu)₃], 193 (11, M - Azodicarbonester, - 2 C₄H₈, - CH₃), 149 (10, M - Azodicarbonester, - 2 C₄H₈, - CO₂, - CH₃), 57 (100, C₄H₉), 56 (15, C₄H₈), 41 (53, C₃H₅), 29 (52, C₂H₅).

C₂₇H₄₆N₂O₆ (494.7) Ber. C 65.56 H 9.37 N 5.66 Gef. C 65.6 H 9.16 N 5.6

5-tert-Butoxycarbonyl-1,4,6-tri-tert-butyl-2,3-diazabicyclo[2.2.0]hex-5-en-2,3-dicarbonsäure-N-phenylimid (21a): Man versetzt die ca. 640 mg (2.0 mmol) **5a** enthaltende Photolyselelösung von **3a** bei Raumtemp. mit 350 mg (2.0 mmol) 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion³⁴⁾ in 25 ml Benzol, wobei sich diese sofort fast völlig entfärbt. Nach 12 h bei -5°C wird filtriert und weitgehend eingedampft, wobei der Rückstand nach kurzem Stehenlassen kristallisiert. Absaugen und Waschen mit 5 ml Petrolether (30-75°C) liefert 810 mg (82%) farbloses, analysenreines **21a** vom Schmp. 158°C. Aus der Mutterlauge kristallisieren 50 mg eines 60:40-Gemisches aus **21a** und **23a** aus (¹H-NMR-spektroskopisch). Das Gesamtverhältnis **21a**:**23a** beträgt somit 97:3. - IR (KBr):

1774, 1715 (C=O), 1618 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 1.30, 1.31, 1.34$ (jeweils s, 9H, tBu-1, 4 und 6), 1.47 (s, 9H, tBu-Ester), 7.38–7.55 (m, 5H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 27.4, 27.7, 28.6$ (breit), 31.2 [jeweils $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$], 33.2 [$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C-6}$], 34.6 [$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C-1}$ und 4], 83.4 [$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C-Ester}$], 90.3, 96.6 (C-1 und 4), 125.8 (Ph, C-3'), 128.3 (Ph, C-4'), 129.0 (Ph, C-2'), 132.2 (Ph, C-1'), 137.6 (C-5), 157.2 (C-6), 158.2, 159.5 (jeweils CO-Imid), 165.1 (CO_2tBu). – MS (70 eV): $m/e = 495$ (1.5%, M^+), 368 (13, $\text{M} - 2 \text{C}_4\text{H}_8$, – CH_3), 264 (32, $\text{M} - \text{N-Phenyltriaxolindion}$, – C_4H_8), 249 (51, $\text{M} - \text{N-Phenyltriaxolindion}$, – C_4H_8 , – CH_3), 231 (29, $\text{M} - \text{N-Phenyltriaxolindion}$, – C_4H_8 , – CH_3 , – H_2O), 205 (19, $\text{M} - \text{N-Phenyltriaxolindion}$, – C_4H_8 , – CO_2 , – CH_3), 193 (15, $\text{M} - \text{N-Phenyltriaxolindion}$, – $2 \text{C}_4\text{H}_8$, – CH_3), 175 (11, $\text{N-Phenyltriaxolindion}$), 119 (50, PhNCO), 91 (27, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$), 57 (100, C_4H_9), 56 (24, C_4H_8), 41 (74, C_3H_5).

$\text{C}_{29}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{O}_4$ (495.7) Ber. C 70.27 H 8.34 N 8.48 Gef. C 70.2 H 8.14 N 8.4

1,4,6-Tri-tert-butyl-5-methoxycarbonyl-2,3-diazabicyclo[2.2.0]hex-5-en-2,3-dicarbonsäure-N-phenylimid (21b): Die Lösung von 920 mg (3.0 mmol) **3b**⁴⁾ in 20 ml Pentan wird 32 h bei -77°C bestrahlt (100% Stickstoff). Die rotbraune Photolyse Lösung enthält **5b**³⁵⁾, **6**³⁰⁾ und **7b**³⁶⁾ im Verhältnis 54:23:23 ($^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch). Nach Umfüllen in ein Schlenkrohr gibt man 370 mg (2.1 mmol) 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion³⁴⁾ in 20 ml Benzol zu, wobei sich die Lösung sofort entfärbt, beläßt 12 h bei -5°C und filtriert. Nach Eindampfen i. Vak. und Zugabe von 10 ml Petrolether ($30-75^\circ\text{C}$) kristallisieren 550 mg analysenreines **21b** aus. Einengen der Mutterlauge liefert weitere 180 mg. Gesamtausb. 730 mg (70%). Farblose Kristalle vom Schmp. 155°C . – IR (KBr): 1772, 1722 (C=O), 1620 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.22, 1.24, 1.32$ (jeweils s, 9H, tBu-1, 4 und 6), 3.79 (s, 3H, OCH_3), 7.38–7.53 (m, 5H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 27.1, 28.5$ (breit), 31.1 [jeweils s, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$], 33.1 [$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C-6}$], 34.7 [$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C-1}$ und 4], 52.2 (q, $^1J_{\text{C,H}} = 147.9$ Hz, OCH_3), 90.0, 96.9 (C-1 und 4), 1.25 (Ph, C-3'), 128.3 (Ph, C-4'), 129.1 (Ph, C-2'), 132.0 (Ph, C-1'), 135.8 (C-5), 158.3 (C-6), 159.5 (C=O-Imid), 166.4 (CO_2Me).

$\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_4$ (453.6) Ber. C 68.85 H 7.78 N 9.26 Gef. C 69.0 H 7.73 N 9.2

1-tert-Butoxycarbonyl-4,5,6-tri-tert-butyl-2,3-diazabicyclo[2.2.0]hex-5-en-2,3-dicarbonsäure-N-phenylimid (23a): Die Lösung von 700 mg (2.0 mmol) **3a** und 350 mg (2.0 mmol) 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion³⁴⁾ in 30 ml Benzol wird 1.5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird filtriert und i. Vak. eingedampft; das verbleibende Öl wird in 10 ml Ether aufgenommen und 48 h bei -5°C belassen, wobei man 670 mg analysenreines **23a** erhält. Einengen der Mutterlauge liefert weitere 70 mg **23a**. Gesamtausb. 740 mg (75%). Farblose Kristalle vom Schmp. $159-160^\circ\text{C}$. – IR (KBr): 1776, 1720 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.28$ (breit), 1.35 (breit), 1.37 (jeweils s, 9H, tBu-4, 5 und 6), 1.58 (breit) (s, 9H, tBu-Ester), 7.36–7.50 (m, 5H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 27.0$ (breit), 27.8 (aufgespalten), 30.9, 32.2 [$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C-4, 5, 6}$ und Ester], 33.0, 34.0, 34.5 (aufgespalten) [$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C-4, 5}$ und 6], 83.5 [$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C-Ester}$], 84.2, 89.6 (aufgespalten) (C-1 und 4), 125.4 (Ph, C-3'), 128.4 (Ph, C-4'), 129.2 (Ph, C-2'), 132.0 (Ph, C-1'), 152.8, 157.5 (aufgespalten) (C-5 und 6), 159.1, 159.6 (C=O-Imid), 166.8 (aufgespalten, CO_2tBu). – MS (19 eV): $m/e = 495$ (3.4%, M^+), 275 (23), 264 (51, $\text{M} - \text{N-Phenyltriaxolindion}$, – C_4H_8), 249 (42, $\text{M} - \text{N-Phenyltriaxolindion}$, – C_4H_8 , – CH_3), 231 (13, $\text{M} - \text{N-Phenyltriaxolindion}$, – C_4H_8 , – CH_3 , – H_2O), 220 (23, $\text{M} - \text{N-Phenyltriaxolindion}$, – C_4H_8 , – CO_2), 208 (15, $\text{M} - \text{N-Phenyltriaxolindion}$, – $2 \text{C}_4\text{H}_8$), 205 ($\text{M} - \text{N-Phenyltriaxolindion}$, – C_4H_8 , – CO_2 , – CH_3), 193 ($\text{M} - \text{N-Phenyltriaxolindion}$, – $2 \text{C}_4\text{H}_8$, – CH_3), 119 (100, PhNCO), 91 (14, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$), 57 (61, C_4H_9), 56 (65, C_4H_8), 41 (21, C_3H_5).

$\text{C}_{29}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{O}_4$ (495.7) Ber. C 70.27 H 8.34 N 8.48 Gef. C 70.3 H 8.33 N 8.4

4,5,6-Tri-*tert*-butyl-1-methoxycarbonyl-2,3-diazabicyclo[2.2.0]hex-5-en-2,3-dicarbonsäure-*N*-phenylimid (**23b**): Analog **23a** (vorstehend) erhält man aus 610 mg (2.0 mmol) **3b**⁴⁾ und 350 mg (2.0 mmol) 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion³⁴⁾ 730 mg (80%) **23b**. Farblose Kristalle vom Schmp. 181 °C (aus Chloroform/Petrolether 30–75 °C). – IR (KBr): 1772, 1745, 1722 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.22, 1.28, 1.33 (jeweils s, 9H, tBu), 3.87 (s, 3H, OMe), 7.37–7.52 (m, 5H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 27.1 (aufgespalten), 30.6, 32.2 [(H₃C)₃C-4, 5 und 6], 33.0, 34.0, 34.4 [(H₃C)₃C-4, 5 und 6], 52.3, 53.5 (jeweils q, ¹J_{C,H} = 147.4 Hz, OCH₃), 75.1, 89.3 (C-1 und 4), 125.4 (Ph, C-3'), 128.5 (Ph, C-4'), 129.3 (Ph, C-2'), 131.8 (Ph, C-1'), 152.7, 157.3 (C-5 und 6), 159.2, 159.6 (C=O-Imid), 169.6 (CO₂Me).

C₂₆H₃₅N₃O₄ (453.6) Ber. C 68.85 H 7.78 N 9.26 Gef. C 68.8 H 7.65 N 9.2

- 1) 27. Mittel.: O. L. Chapman, J. Gano, P. R. West, M. Regitz und G. Maas, J. Am. Chem. Soc. **104**, 7033 (1982); als 26. Mittel. gilt: M. Regitz, B. Arnold, D. Danion, H. Schubert und G. Fusser, Bull. Soc. Chim. Belg. **90**, 615 (1981).
- 2) Übersicht „Elektrophile Diazoalkansubstitution“: M. Regitz, Diazoalkane, 1. Aufl., S. 235 ff., Thieme, Stuttgart 1977.
- 3) M. Regitz, A. Heydt und B. Weber, Angew. Chem. **91**, 566 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 531 (1979).
- 4) A. Heydt, H. Heydt, B. Weber und M. Regitz, Chem. Ber. **115**, 2965 (1982).
- 5) E. Buchner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**, 215 (1895).
- 6) S. Masamune, N. Nakamura, M. Suda und H. Ona, J. Am. Chem. Soc. **95**, 8481 (1973).
- 7) So z. B. die später beschriebenen Verbindungen **21a** und **b** (1618 bzw. 1620 cm⁻¹).
- 8) G. Maier und W. Sauer, Angew. Chem. **89**, 49 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 51 (1977). S. dort Fußnote⁵⁾.
- 9) A. Krebs, H. Kimling und R. Kemper, Liebigs Ann. Chem. **1978**, 431.
- 10) I. Fleming, Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen, 1. Aufl., S. 110 ff., Verlag Chemie, Weinheim 1979.
- 11) W. Schoeller, J. Org. Chem. **45**, 2161 (1980).
- 12) G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, K.-D. Malsch und R. Matusch, Chem. Ber. **114**, 3965 (1981).
- 13) M. Regitz und H. Heydt, unveröffentlichte Versuche z. B. mit (1,3-Di-*tert*-butyl-2-phenylcyclopropenyl)(diphenylphosphoryl)carben, Univ. Kaiserslautern 1979.
- 14) E. H. White, R. E. K. Winter, R. Graeve, U. Zirngibl, E. W. Friend, H. Maskill, U. Mende, G. Kreiling, H. P. Reisenauer und G. Maier, Chem. Ber. **114**, 3906 (1981).
- 15) S. hierzu: M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 1. Aufl., S. 186, Thieme, Stuttgart 1979.
- 16) H. Kollmar, F. Carrion, M. J. S. Dewar und R. C. Bingham, J. Am. Chem. Soc. **103**, 5292 (1981).
- 17) In diesem Sinne kann, muß aber nicht, schlüssig der massenspektrometrische Nachweis von Acetylen bei der Blitzpyrolyse von „Photo- α -pyron“ gedeutet werden: E. Hedaya, R. D. Miller, D. W. McNeill, P. F. D'Angelo und P. Schissel, J. Am. Chem. Soc. **91**, 1875 (1969).
- 18) G. Maier und A. Alzérreca, Angew. Chem. **85**, 1056 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 1015 (1973).
- 19) A. Krebs, R. Kemper, H. Kimling, K.-H. Klaska und R. Klaska, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 473.
- 20) H. Irrgartinger, N. Riegler, K.-D. Malsch, K.-A. Schneider und G. Maier, Angew. Chem. **92**, 214 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 211 (1980).
- 21) Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen legen dies für **5b** nahe: R. S. Brown und S. Masamune, Can. J. Chem. **53**, 972 (1975).
- 22) G. Maier, Angew. Chem. **86**, 491 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 425 (1974).
- 23) Im Falle der Luftoxidation von Tri-²⁰⁾ und Tetra-*tert*-butylcyclobutadien²²⁾ war dies möglich.
- 24) Übersicht: A. H. Schmidt, Chem. Unserer Zeit **11**, 118 (1977).
- 25) Zu dieser Frage s. auch: G. Maier und K.-A. Schneider, Angew. Chem. **92**, 1056 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 1022 (1980).
- 26) Übersicht zur Reaktivität von Diazo- mit Azoverbindungen: I. K. Korobizina und L. L. Rodina, Z. Chem. **20**, 172 (1980).
- 27) W. Bethäuser, M. Regitz und W. Theis, Tetrahedron Lett. **1981**, 2531.

- ²⁸⁾ G. O. Schenk in A. Schönberg, Präparative organische Photochemie, 1. Aufl., S. 210, Springer, Berlin 1958.
- ²⁹⁾ M. Regitz, J. Hocker und A. Liedhegener, Org. Prep. Proced. **1**, 99 (1969).
- ³⁰⁾ ¹H-NMR-Vergleich mit authentischem Produkt: J. Ciabattoni und E. C. Nathan, J. Am. Chem. Soc. **91**, 4766 (1969).
- ³¹⁾ Der zu tiefe C- und H-Wert beruht auf der extremen Sauerstoffempfindlichkeit von **5a**.
- ³²⁾ ¹H-NMR- sowie IR-Vergleich mit authentischem Produkt: V. S. Stubblefield und J. W. Wilson, J. Org. Chem. **44**, 193 (1979); T. B. Grindley, K. F. Johnson, A. R. Katritzky, H. J. Keogh, C. Thirkettle und R. D. Topsom, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **2** **1974**, 282.
- ³³⁾ ¹H-NMR-Vergleich mit authentischem Produkt: H. W. Quinn, J. S. McIntyre und D. J. Petersen, Can. J. Chem. **43**, 2896 (1965).
- ³⁴⁾ R. C. Cookson, S. Gilani und J. D. R. Stevens, J. Chem. Soc. C **1967**, 1906.
- ³⁵⁾ ¹H-NMR-Vergleich mit authentischem Produkt; s. Lit.⁶⁾
- ³⁶⁾ ¹H-NMR-Vergleich mit authentischem Produkt; s. Lit.³³⁾

[82/82]