

Synthesen mit Cyclobutadienen, 7<sup>1)</sup>

## Ein Zugang zum 2-Oxabicyclo[2.2.0]hexen/3-Oxatricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan-System durch thermische Cycloaddition von Carbonylverbindungen an ein stabiles Cyclobutadien

Jürgen Fink und Manfred Regitz\*

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

Eingegangen am 12. Juni 1984

Carbonsäurechloride (**2a, b**) gehen mit dem Cyclobutadien **1** 1,4-Addition zu den Cyclobutenen **3a** und **b** ein, während man für Aldehyde und aktivierte Ketone Cycloadditionsverhalten beobachtet. Aldehyde (**4a–c**) reagieren glatt mit **1** zu den Oxabicyclen **5a–c**, aktivierte Ketone (**6a–f**) liefern die Oxatricyclen **7a–f**. In Chloroform lassen sich **7b–e** in bicyclische Isomere (**8b–e** und/oder **9b–e**) umwandeln. Tricarbonylverbindungen gehen mit **1** ebenfalls Cycloadditionsreaktionen ein: Mesoxalsäure-diethylester (**10a**) führt zur Bildung des Oxatricyclohexans **11a**, Trioxindan (**10b**) ist für die Bildung des Oxabicyclohexens **12b** verantwortlich, das in Chloroform mit **11b** im Gleichgewicht steht. Für die 1,4-Addition, die Cycloaddition und die Isomerisierung im Oxabicyclohexen/Oxatricyclohexan-System werden Homocyclopropenylum-Kationen (**13, 14**) als Zwischenstufen vorgeschlagen.

Syntheses with Cyclobutadienes, 7<sup>1)</sup>

### An Approach to the 2-Oxabicyclo[2.2.0]hexene/3-Oxatricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexane System by Thermal Cycloaddition of Carbonyl Compounds onto a Stable Cyclobutadiene

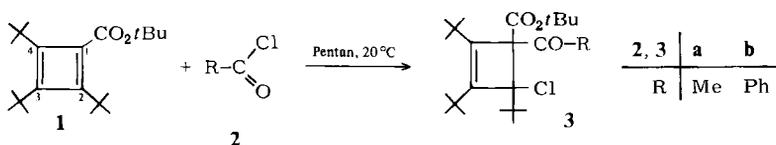
Carboxylic acid chlorides (**2a, b**) undergo 1,4-addition with **1** to the cyclobutenes **3a** and **b**, whereas for aldehydes and ketones cycloaddition-behaviour is observed. Aldehydes (**4a–c**) react smoothly with **1** under formation of the oxabicycles **5a–c**, activated ketones (**6a–f**) yield the oxatricycles **7a–f**. In chloroform **7b–e** can be transformed into bicyclic isomers (**8b–e** and/or **9b–e**). Tricarbonyl compounds undergo cycloaddition reactions with **1** too: Diethyl mesoxalate (**10a**) leads to the formation of the oxatricyclohexane **11a**, trioxindane (**10b**) is responsible for the formation of the oxabicyclohexene **12b**, which is in equilibrium with **11b** in chloroform. Homocyclopropenylum cations (**13, 14**) are proposed to be intermediates in the 1,4-addition-, cycloaddition- and the isomerization process in the oxabicyclohexene/oxatricyclohexane system.

Cycloadditionsreaktionen von Carbonylverbindungen an Cyclobutadiene besitzen Ausnahmecharakter: Bisher ist lediglich die Bildung eines 2-Oxabicyclo[2.2.0]hex-5-ens aus photoangeregtem Benzophenon und dem Cyclobutadien **1** bekannt geworden<sup>2,3)</sup>. Dagegen gibt es unseres Wissens keine Hinweise auf thermische Cycloadditionen von Aldehyden und Ketonen an [4]Annulene. In der vorliegenden Arbeit befassen wir uns erstmals mit diesem Reaktionstyp und haben als Modellsubstanz den vergleichsweise gut zugänglichen 2,3,4-Tri-*tert*-butylcyclobutadien-1-carbonsäure-*tert*-butylester (**1**)<sup>4)</sup> ausgewählt. Er ist zwar ebenfalls wie z. B. Tetra-*tert*-butylcyclobuta-

dien<sup>5)</sup> kinetisch durch voluminöse Reste stabilisiert, doch ist die sterische Situation wegen des Esterrestes in **1** insgesamt günstiger für unser Vorhaben. In die Untersuchung werden Carbonsäurechloride miteinbezogen<sup>6)</sup>.

### 1,4-Addition von Carbonsäurechloriden mit **1**

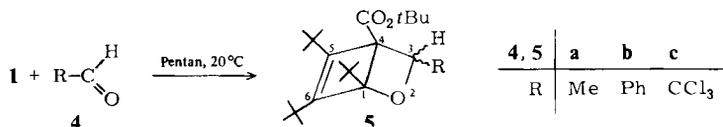
Das Annulen **1** reagiert mit Acetyl- und Benzoylchlorid (**2a, b**) rasch zu den Cyclobutenderivaten **3a** und **b**. Daß sich die Umsetzung im Sinne einer 1,4-Addition an das 1,3-Diensystem von **1** abspielt und nicht als Cycloaddition abläuft, was auch denkbar wäre, geht eindeutig aus den spektroskopischen Daten der Produkte hervor.



Sowohl in den IR- als auch in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **3a** und **b** findet man jeweils die Signale zweier Carbonylgruppen (s. experimenteller Teil), was die Cycloadditionsalternative ausschließt. Aus den <sup>13</sup>C-NMR-Daten ist darüber hinaus ableitbar, daß die 1,4-Addition nicht an C-2 und C-3 stattgefunden hat: Die geringe Differenz der chemischen Verschiebungen der beiden olefinischen Kohlenstoffe C-2 und C-3 (**3a**:  $\delta = 152.77$  und  $153.60$ ; **3b**:  $\delta = 152.00$  und  $153.10$ ) belegt dies eindeutig<sup>7)</sup>. Die Umsetzung erfolgt also an den Enden des 1,3-Diensystems mit der geringsten sterischen Hinderung. Diese Ergebnisse sind im Einklang mit der schon früher beschriebenen Umsetzung von 1,2,3-Tri-*tert*-butylcyclobutadien mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid<sup>8)</sup> (mechanistische Interpretation s. später).

### Cycloaddition von Aldehyden an **1**

Im Gegensatz zur Umsetzung von **1** mit Carbonsäurechloriden geht das gleiche Annulen mit den Aldehyden **4a – c** eine [4 + 2]-Cycloaddition an der C/O-Doppelbindung ein; die Reaktionszentren in **1** sind allerdings die gleichen. Die ausgesprochen schnelle und exotherme Umsetzung liefert die Oxabicyclo[2.2.0]hexene **5a – c** (80 – 90%).



Überzeugende Strukturargumente entnimmt man vor allem den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (CDCl<sub>3</sub>) der Bicyclen. So erscheinen außer den Ester-carbonyl-Kohlenstoffen ( $\delta = 170.92 - 172.83$ ) keine weiteren Signale im CO-Bereich. Die Reaktionszentren im Cyclobutadien sind erneut durch die Resonanzen der olefinischen Kohlenstoffe C-5 und C-6 der Cycloaddukte ( $\delta = 149.47 - 150.54$  bzw.  $154.55 - 155.22$ ) festgelegt. Hätte die Cycloaddition an C-2 und C-3 stattgefunden, würde man  $\Delta\delta$ -Werte von etwa 20 ppm

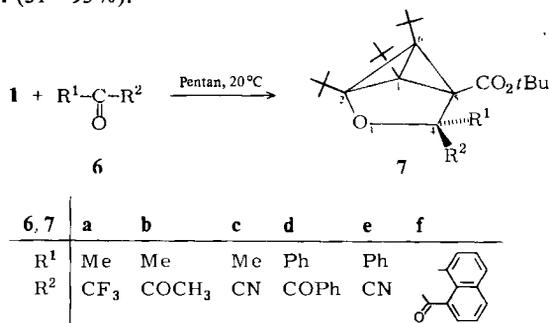
erwarten<sup>7)</sup>. Die Resonanz von C-3 ( $\delta = 73.72 - 84.57$ ) ist im protonengekoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum mit  $155.34 - 162.76$  Hz aufgespalten.

Im Einklang mit dem Cycloadditionsbefund tritt in den IR-Spektren (Film bzw. KBr) von **5a-c** nur Estercarbonylabsorption ( $1715 - 1725\text{ cm}^{-1}$ ) auf. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ( $\text{CDCl}_3$ ) zeigen ebenfalls das Reaktionsgeschehen an der Aldehyd-CO-Gruppe durch eine drastische Hochfeldverschiebung des ursprünglichen Aldehyd-Wasserstoffs nach  $\delta = 4.98 - 5.98$  an. Eine zusätzliche Stütze erfährt Formel **5** durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit dem strukturell abgesicherten 1,5,6-Tri-*tert*-butyl-3,3-diphenyl-2-oxabicyclo[2.2.0]hex-5-en-4-carbonsäure-*tert*-butylester (**5**, R = Ph sowie Ph statt H)<sup>3)</sup>.

Nicht definitiv geklärt bleibt die Substituentenanordnung an C-3 von **5a-c**; wahrscheinlich erfolgt die Addition der Aldehyde **4a-c** an **1** aus allgemeinen sterischen Gründen in der Weise, daß Estergruppe und Aldehyd-Wasserstoff *cis*-Anordnung erhalten. Einen Hinweis auf die Richtigkeit dieser Vorstellung liefert das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) von **5b**, in dem eine *tert*-Butylgruppe hochfeldverschoben ist ( $\delta = 0.70$  gegenüber  $1.18$  und  $1.35$  der beiden anderen *t*Bu-Gruppen); hierfür ist der Anisotropieeffekt des 3-Phenylrestes auf die 5-*t*Bu-Gruppe verantwortlich zu machen, was der zuvor getroffenen Konfigurationszuordnung an C-3 entspricht (Reaktionsmechanismus s. später).

### Cycloaddition aktivierter Ketone an **1**

Einen unerwarteten Reaktionsverlauf nehmen Umsetzungen des Annulens **1** mit  $\text{CF}_3$ -, CO- und CN-aktivierten Ketonen (**6a-f**); in allen Fällen entstehen die Oxatricyclohexane **7a-f** ( $31 - 95\%$ ).

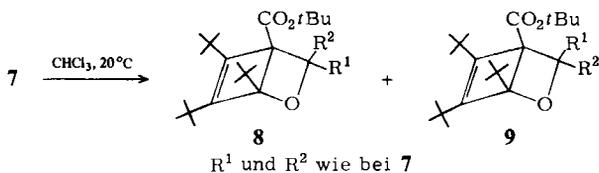


Auch hier liefern die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ( $\text{CDCl}_3$ ) untrügliche Strukturargumente. Der für die Oxabicyclen **5** typische, olefinische Absorptionsbereich ist bandenfrei; statt dessen treten Signale zwischen  $\delta = 45.00$  und  $49.23$  auf, die den beiden Gerüstkohlenstoffen C-1 und C-6 zuzuordnen sind. Die Kohlenstoffe C-2 und C-4 sind – durch den 3-Sauerstoff bedingt – relativ zu den C-Atomen der Brücke tieffeldverschoben ( $\delta = 87.13 - 91.51$  bzw.  $\delta = 70.43 - 85.16$ ); im Prinzip gilt dies auch für C-5, wobei der Effekt des Esterrestes allerdings weniger ausgeprägt ist ( $\delta = 53.09 - 60.50$ ). Daß mit Ausnahme der R<sup>2</sup>-Carbonylgruppen nur eine Resonanz im CO-Bereich auftritt, die der Estergruppe zukommt ( $\delta = 165.27 - 167.17$ ), macht erneut die Reaktion an einer CO-Funktion deutlich. Wie im Falle der Bicyclen **5** gibt auch hier der Vergleich vor al-

lem mit den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten des durch Röntgenstrukturanalyse abgesicherten 1,2,6-Tri-*tert*-butyl-4,4-diphenyl-3-oxatricyclo[3.1.0.0 $^{2,6}$ ]hexan-5-carbonsäure-*tert*-butylesters (**7**,  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$ )<sup>3)</sup> letzte Gewißheit über die von uns getroffene Strukturzuordnung.

### 3-Oxatricyclohexan/2-Oxabicyclohexen-Isomerisierung (**7** → **8/9**)

Beläßt man eine Lösung der 3-Oxatricyclohexane **7a**–**f** in Chloroform einige Tage bei Raumtemperatur, so treten für **7b**–**e** irreversible Isomerisierungen gemäß **7** → **8** und/oder **9** auf; **7a** und **f** bleiben unter den genannten Umständen weitestgehend unverändert; allerdings gibt es im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) von **7a** Hinweise auf das Vorhandensein eines geringen Anteils an bicyclischem Isomeren. So findet man neben den Signalen des Tricyclus noch solche geringer Intensität u. a. bei  $\delta = 62.56, 92.56, 99.53, 152.21, 155.97$  und  $170.56$ , die den Gerüstatomen sowie der Ester-Carbonylgruppe des Bicyclus **8a** bzw. **9a** zugeordnet werden können.



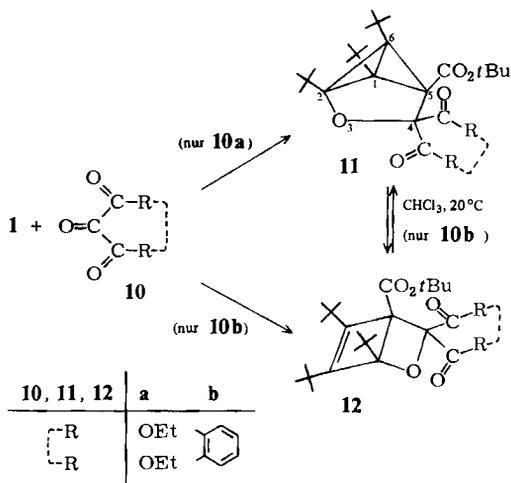
Im Falle von **7d** und **e** isoliert man nach Abdampfen des Lösungsmittels die 2-Oxabicyclen **8d** und **e** bzw. **9d** und **e**. Der Übergang der ausschließlich gesättigte Kohlenstoffe enthaltenden tricyclischen Systeme in ungesättigte Bicyclen ist in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ( $\text{CDCl}_3$ ) aus den Resonanzen von C-5 ( $\delta = 151.06$  bzw.  $151.65$ ) und C-6 ( $\delta = 155.92$  bzw.  $158.35$ ) zu ersehen; auch die übrigen, den Gerüstkohlenstoffatomen von **5a**–**e** entsprechenden Absorptionen sind zu finden (s. experimenteller Teil). Die Tatsache, daß in den beiden 2-Oxabicyclohexenen wieder jeweils eine *t*Bu-Gruppe eine Hochfeldverschiebung im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) erfährt ( $\delta = 0.84$  bzw.  $0.67$  gegenüber  $\delta = 1.25$ – $1.44$  für die übrigen gerüstgebundenen *t*Bu-Gruppen), spricht allerdings mehr für die durch Formel **8** wiedergegebene Konfiguration an C-3 (vgl. die Situation in **5b**).

Im Unterschied hierzu erhält man im Falle von **7b** und **c** je ein Gemisch zweier Verbindungen, deren säulenchromatographische Trennung bisher nicht gelungen ist; aus den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren läßt sich aber ablesen, daß es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um die Isomerenpaare **8b/9b** und **8c/9c** handelt. So erscheinen dort u. a. Signale bei  $\delta = 63.29/69.07$  (C-4),  $94.82, 99.15$  (C-1),  $151.54, 153.04, 153.66, 155.24$  (C-5/C-6),  $170.44/174.46$  (CO-Ester) und  $\delta = 62.42/62.94$  (C-4),  $97.48/97.75$  (C-1),  $121.03/121.60$  (CN),  $151.14, 154.43, 156.63, 158.25$  (C-5/C-6),  $169.22/169.98$  (CO-Ester), die diese Vermutung stützen.

### Cycloaddition von Tricarbonylverbindungen an **1**

Tricarbonylverbindungen beschreiten mit dem Cyclobutadien **1** die beiden bisher beobachteten Reaktionswege: Mit Mesoxalsäure-diethylester (**10a**) wird der Oxatricycclus **11a** (51%), mit Trioxindan (**10b**) dagegen der Oxabicyclus **12b** (62%) gebildet.

Eine ins Detail gehende Diskussion der spektroskopischen Eigenschaften beider Cycloaddukte erübrigt sich; die für die Addukte **5** und **7** behandelten Strukturkriterien werden erfüllt (Daten s. experimenteller Teil).



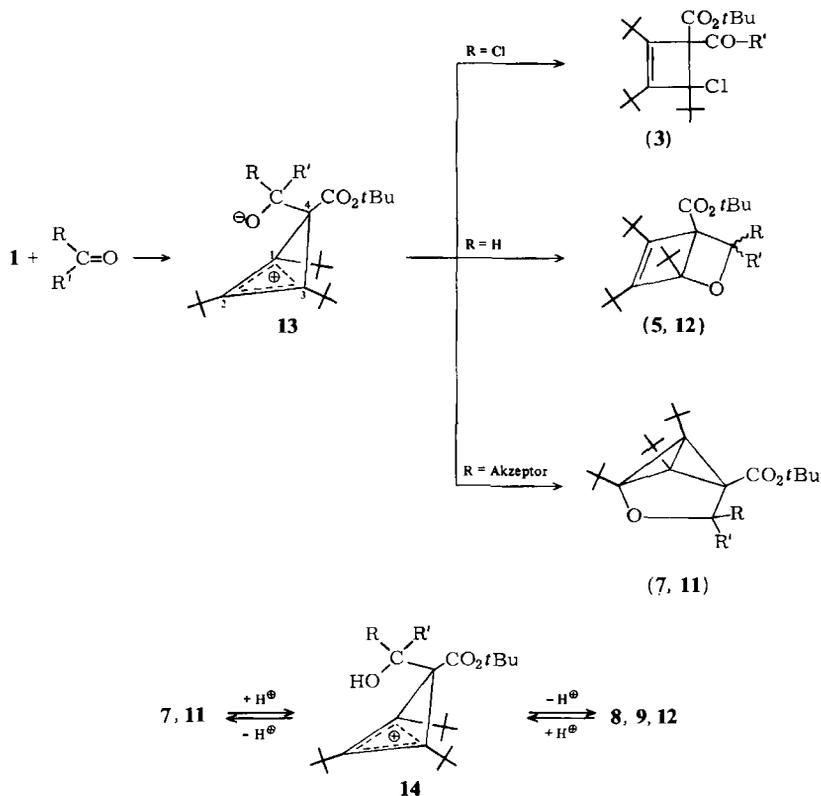
Man darf zwar aufgrund vielfacher Erfahrungen davon ausgehen, daß beide Cycloaddukte durch Reaktion an der mittleren CO-Gruppe entstanden sind, doch läßt sich dies auch exakt in beiden Fällen belegen. So besitzt **11a** eine senkrecht zur Verbindungsachse C-1/C-6 verlaufende Spiegelebene ( $C_s$ -Symmetrie), die z. B. in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren die 1,6-*t*Bu-Gruppen und natürlich auch die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen von C-1 und C-6 identisch werden läßt; es trifft selbstverständlich auch für die Reste an C-4 zu.

Diese Betrachtungsweise gilt nicht für das bicyclische Trioxoindanaddukt **12b**, wohl aber für dessen tricyclisches Isomeres **11b**. Es bildet sich aus **12b** in einer Gleichgewichtsreaktion im Verhältnis 43 : 57 ( $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch). Für die zusätzlich in den NMR-Spektren auftretenden Signale gelten die gleichen Konsequenzen wie für **11a**, was auch zutrifft (s. experimenteller Teil). Beispielhaft sei nur erwähnt, daß im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Gleichgewichtslösung **11b**  $\rightleftharpoons$  **12b** insgesamt 9 Aromaten-Kohlenstoffe auftreten, 3 von **11b** und 6 von **12b**.

In diesem Zusammenhang sei auch darauf verwiesen, daß ein 2-Oxabicyclo[2.2.0]hexen/3-Oxatricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan-Gleichgewicht erstmals im Photocycloaddukt von Benzophenon an **1** aufgefunden wurde (**12**  $\rightleftharpoons$  **11**, Ph statt der Acylreste)<sup>3)</sup>; im Gegensatz zum vorliegenden Beispiel konnten dort beide Isomere rein erhalten werden. Mittlerweile sind auch entsprechende Äquilibrierungsreaktionen im System **1**/Tetracyanethylen beobachtet worden<sup>9)</sup>. Einem Teilaspekt dieser reversiblen Umlagerungen entspricht die bei Raumtemperatur in Acetonitril oder Dichlormethan ablaufende Isomerisierung von 2-Oxabicyclo[2.2.0]hex-5-en-3-on („Photo- $\alpha$ -pyron“) in 3-Oxatricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan-4-on<sup>10)</sup>.

## Mechanistische Betrachtungen

Formal stellen die Bicyclen **5**, **8**, **9** und **12** [4 + 2]-Cycloaddukte aus dem 1,3-Dien **1** und Aldehyden und Ketonen als Heterodienophilen dar, während die Bildung der Tricyclen **7** und **11** aus den gleichen Partnern dem [2 + 2 + 2]-Cycloadditionstyp zuzurechnen ist<sup>11)</sup>. Eine durchgängige mechanistische Deutung dieser Reaktionen, aber auch der Cyclobutenbildung (**3**), der Isomerisierung **7** → **8/9** sowie der Gleichgewichtsreaktion **11b** ⇌ **12b** ist möglich, wenn man für all diese Prozesse Homocyclopropenylium-Intermediate gemäß **13** annimmt<sup>12)</sup>. Beschränkt man sich zunächst auf Additions- und Cycloadditionsvorgänge, so ist es in diesem Zusammenhang zweitrangig, ob **13** unmittelbar durch nucleophilen Angriff von **1** am Carbonylkohlenstoff entsteht, oder ob dessen Bildung durch Radikalkombination noch ein Eielektronentransfer von **1** auf die CO-Gruppe der Reaktionspartner zu einem Radikalenpaar vorausgeht<sup>13)</sup>.



Die Verknüpfung der Reaktanten über den Ester-substituierten Cyclobutadien-Kohlenstoff ist aus sterischen Gründen naheliegend, trägt aber auch zur thermodynamischen Stabilisierung der Zwischenstufe bei<sup>14)</sup>. Zur Bildung der Cyclobutene **3** aus **13** kommt es durch 1,3-Chlorid-Verschiebung nach C-1 bzw. C-3. Für das Entstehen der Bicyclen (**13** → **5**, **12**) ist nucleophiler Angriff des ursprünglichen Carbonylsauerstoffs an den gleichen Zentren verantwortlich, während der Ringschluß mit C-2 die Tricyclen liefert (**13** → **7**, **11**).

Auch die Isomerisierungsreaktionen **7** → **8/9** und **12b** ⇌ **11b** spielen sich wahrscheinlich über Homocyclopropenylium-betaine ab; sie können sowohl aus Bicyclen (Spaltung der 1,2-O/C-Bin-

dung) als auch aus Tricyclen (Spaltung der 2,3-O/C-Bindung) gebildet werden. Diese Reaktionen sind signifikant protonenkatalysiert, so daß man unter solchen Bedingungen davon auszugehen hat, daß die Bi- bzw. Tricyclen zunächst am Sauerstoff protoniert werden und dann über die gleichfalls protonierten Intermediate **14** abreagieren (s. hierzu auch Lit.<sup>3)</sup>).

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für finanzielle Unterstützung, dem *Fonds der Chemischen Industrie* für ein Promotionsstipendium (J. Fink). Frau *M. Alester* schulden wir Dank für die Ausführung der Elementaranalysen.

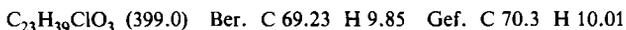
## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Mettler FP 61 (Aufheizgeschwindigkeit 3°C/min). – Elementaranalysen: Perkin-Elmer Analyser 240. – IR-Spektren: Beckman IR 20 A. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian EM 360, Varian EM 390 (Tetramethylsilan als innerer Standard). – <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als innerer Standard). – Massenspektren: Varian MAT 311. – Alle Umsetzungen des Cyclobutadiens **1** wurden unter Argon ausgeführt (Schlenkrohrtechnik); die Lösungsmittel waren wasserfrei und unter Argon destilliert sowie aufbewahrt.

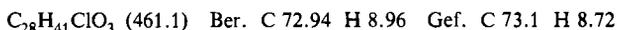
*Ausgangsverbindungen:* Das Cyclobutadien **1** wird im Unterschied zu den in Lit.<sup>4)</sup> beschriebenen Umsetzungen nicht als Photolyselösung sondern in reiner Form eingesetzt. Die als Reaktionspartner von **1** eingesetzten Carbonylverbindungen sind mit Ausnahme von **10b**<sup>15)</sup> käuflich.

*Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung des Cyclobutadiens 1 mit den Carbonylverbindungen 2a, b, 4a – c, 6a – f und 10a, b:* Zu der Lösung von **1** in 5 ml Pentan gibt man bei Raumtemp. tropfenweise (bzw. portionsweise) die äquimolare Menge Carbonylverbindung. Man rührt, bis sich die braune Reaktionslösung entfärbt hat und destilliert das Lösungsmittel bei 30°C/15 Torr ab.

*1-Acetyl-2,3,4-tri-tert-butyl-4-chlor-2-cyclobuten-1-carbonsäure-tert-butylester (3a):* Ansatz: 640 mg (2.00 mmol) **1**, 157 mg (2.00 mmol) **2a**. Reaktionsdauer ca. 30 s; Ausb. 680 mg (86%) **3a** als blaßgelbes Öl, das trotz Destillation [Kugelrohr, 165°C (Ofentemp.)/2 · 10<sup>-4</sup> mbar] nicht völlig rein erhalten werden konnte. – IR (Film): 1735, 1710 cm<sup>-1</sup> (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.24, 1.42, 1.44 (jeweils s, 9H, 2-, 3-, 4-*t*Bu), 1.51 (s, 9H, *t*Bu-Ester), 2.50 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 21.35 (COCH<sub>3</sub>), 27.82, 28.98/30.13<sup>16)</sup>, 30.80, 32.49 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 33.74, 34.15, 41.08 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 76.94 (C-1), 83.35 [OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 89.49 (C-4), 152.77, 153.60 (C-2/C-3), 170.15 (CO<sub>2</sub>*t*Bu), 205.22 (COCH<sub>3</sub>).



*1-Benzoyl-2,3,4-tri-tert-butyl-4-chlor-2-cyclobuten-1-carbonsäure-tert-butylester (3b):* Ansatz: 640 mg (2.00 mmol) **1**, 281 mg (2.00 mmol) **2b**. Reaktionsdauer ca. 30 min; Ausb. 760 mg (82%) **3b** als gelbes Öl, das nach Aufnehmen in wenig Petrolether (30–75°C) nach mehreren Wochen Kühlen auf –30°C kristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 76°C. – IR (KBr): 1718, 1674 cm<sup>-1</sup> (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.12, 1.29, 1.38 (jeweils s, 9H, 2-, 3-, 4-*t*Bu), 1.47 (s, 9H, *t*Bu-Ester), 7.28–7.50 (m, 5H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 27.08, 27.97/30.04<sup>16)</sup>, 30.72, 32.41 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 33.79, 34.61, 41.54 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 76.10 (C-1), 82.63 [OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 88.29 (C-4), 127.09, 129.20, 130.21, 141.38 (Aromaten-C), 152.00, 153.10 (C-2/C-3), 170.00 (CO<sub>2</sub>*t*Bu), 199.28 (COPh).



*1,5,6-Tri-tert-butyl-3-methyl-2-oxabicyclo[2.2.0]hex-5-en-4-carbonsäure-tert-butylester (5a):* Ansatz: 640 mg (2.00 mmol) **1**, 88 mg (2.00 mmol) **4a**. Reaktionsdauer ca. 20–30 s; Ausb. 650 mg (90%) **5a** als gelbes Öl, das destillativ gereinigt wird [Kugelrohr, 170°C (Ofentemp.)/

$4 \cdot 10^{-6}$  mbar]. – IR (Film):  $1720 \text{ cm}^{-1}$  (CO). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.06$  (s, 9H, *t*Bu), 1.15 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.22, 1.27 (jeweils s, 9H, *t*-Bu), 1.47 (s, 9H, *t*Bu-Ester), 4.98 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$  Hz, 1H, CH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 19.36$  (3- $\text{CH}_3$ ), 26.55, 27.94, 31.46, 32.26 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 33.52, 33.70, 35.17 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 59.57 (C-4), 73.72 (d,  $^1J_{13\text{C,H}} = 155.69$  Hz, C-3), 81.14 [ $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ], 95.97 (C-1), 150.18, 155.22 (C-5/C-6), 172.79 ( $\text{CO}_2$ *t*Bu).

$\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{O}_3$  (364.6) Ber. C 75.78 H 11.06 Gef. C 75.2 H 11.07

*1,5,6-Tri-tert-butyl-3-phenyl-2-oxabicyclo[2.2.0]hex-5-en-4-carbonsäure-tert-butylester (5b)*: Ansatz: 640 mg (2.00 mmol) **1**, 212 mg (2.00 mmol) **4b**. Reaktionsdauer ca. 30–40 s; Ausb. 680 mg (80%) **5b** als gelbes Öl, das destillativ gereinigt wird [Kugelrohr,  $220^\circ\text{C}$  (Ofentemp.)/  $4 \cdot 10^{-6}$  mbar]. – IR (Film):  $1715 \text{ cm}^{-1}$  (CO). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.70$ , 1.18, 1.35 (jeweils s, 9H, *t*Bu), 1.53 (s, 9H, *t*Bu-Ester), 5.98 (s, 1H, CH), 7.20–7.53 (m, 5H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 26.79$ , 28.00, 30.98, 32.13 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 33.49, 33.66, 35.49 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 62.61 (C-4), 77.36 (d,  $^1J_{13\text{C,H}} = 155.34$  Hz, C-3), 81.55 [ $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ], 96.26 (C-1), 126.63, 127.56, 127.98, 141.62 (Aromaten-C), 150.54, 155.00 (C-5/C-6), 172.83 ( $\text{CO}_2$ *t*Bu).

$\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_3$  (426.6) Ber. C 78.83 H 9.92 Gef. C 78.9 H 10.09

*1,5,6-Tri-tert-butyl-3-(trichlormethyl)-2-oxabicyclo[2.2.0]hex-5-en-4-carbonsäure-tert-butylester (5c)*: Ansatz: 640 mg (2.00 mmol) **1**, 172 mg (2.00 mmol) **4c**. Reaktionsdauer ca. 10 s; Ausb. 750 mg (80%) **5c** als gelbes Öl, das nach kurzem Stehenlassen kristallisiert. Aus Petrolether (30– $75^\circ\text{C}$ ) farblose Kristalle vom Schmp.  $104^\circ\text{C}$ . – IR (KBr):  $1725 \text{ cm}^{-1}$  (CO). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.15$ , 1.28, 1.30 (jeweils s, 9H, *t*Bu), 1.50 (s, 9H, *t*Bu-Ester), 5.38 (s, 1H, CH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 26.61$ , 27.83, 31.48, 31.94 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 33.75, 34.87, 35.48 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 61.19 (C-4), 82.34 [ $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ], 84.57 (d,  $^1J_{13\text{C,H}} = 162.76$  Hz, C-3), 94.47 (C-1), 98.18 ( $\text{CCl}_3$ ), 149.47, 154.55 (C-5/C-6), 170.92 ( $\text{CO}_2$ *t*Bu).

$\text{C}_{23}\text{H}_{37}\text{Cl}_3\text{O}_3$  (467.9) Ber. C 59.04 H 7.97 Gef. C 59.1 H 7.88

*1,2,6-Tri-tert-butyl-4-methyl-4-(trifluormethyl)-3-oxatricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan-5-carbonsäure-tert-butylester (7a)*: Ansatz: 640 mg (2.00 mmol) **1**, 224 mg (2.00 mmol) **6a**. Reaktionsdauer ca. 10 s; Ausb. 820 mg (95%) **7a** als farbloses Öl, das nach kurzem Stehenlassen kristallisiert. Aus Petrolether (30– $75^\circ\text{C}$ ) farblose Kristalle vom Schmp.  $96^\circ\text{C}$ . – IR (KBr):  $1718 \text{ cm}^{-1}$  (CO). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.26$ , 1.28, 1.30 (jeweils s, 9H, *t*Bu), 1.47 (s, 9H, *t*Bu-Ester), 1.50 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 19.08$  (4- $\text{CH}_3$ ), 26.63, 30.37, 30.60, 30.87, 31.64 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ / $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ]<sup>17</sup>, 27.91, 32.91, 33.52 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 47.01, 47.42 (C-1/C-6), 53.09 (C-5), 81.74 [C-4/ $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ], 87.20 (C-2), 126.64 (q,  $^1J_{13\text{C}19\text{F}} = 287$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 166.53 ( $\text{CO}_2$ *t*Bu). – MS (70 eV):  $m/e = 432$  (9%,  $\text{M}^+$ ), 320 (7, M –  $\text{CH}_3\text{COCF}_3$ ), 319 (39, M –  $\text{C}_4\text{H}_9$ , –  $\text{C}_4\text{H}_8$ ), 291 (13, M –  $\text{C}_4\text{H}_9$ , –  $\text{C}_4\text{H}_8$ , – CO), 57 (100,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ), 41 (16,  $\text{C}_3\text{H}_5$ ).

$\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{F}_3\text{O}_3$  (432.6) Ber. C 66.64 H 9.09 Gef. C 66.8 H 9.23

*4-Acetyl-1,2,6-tri-tert-butyl-4-methyl-3-oxatricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan-5-carbonsäure-tert-butylester (7b)*: Ansatz: 640 mg (2.00 mmol) **1**, 172 mg (2.00 mmol) **6b**. Reaktionsdauer ca. 10 s; Ausb. 730 mg (90%) **7b** als gelbes Öl, das nach Anreiben durchkristallisiert. Waschen mit wenig auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühltem Petrolether (30– $75^\circ\text{C}$ ) liefert farblose Kristalle vom Schmp.  $85^\circ\text{C}$ . – IR (KBr):  $1715$ ,  $1680 \text{ cm}^{-1}$  (CO). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.28$  (breites s, 27H, 1-, 2-, 6-*t*Bu), 1.38 (s, 3H, 4- $\text{CH}_3$ ), 1.47 (s, 9H, *t*Bu-Ester), 2.18 (s, 3H,  $\text{COCH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 21.50$  (4- $\text{CH}_3$ ), 27.20 ( $\text{COCH}_3$ ), 26.75, 30.73, 31.30 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 27.69, 30.08, 33.11 (2x) [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 45.00, 45.93 (C-1/C-6), 54.26 (C-5), 81.27, 81.90 [C-4/ $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ], 87.13 (C-2), 166.69 ( $\text{CO}_2$ *t*Bu), 211.92 ( $\text{COCH}_3$ ).

$\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{O}_4$  (406.6) Ber. C 73.85 H 10.41 Gef. C 73.4 H 10.31

*1,2,6-Tri-tert-butyl-4-cyan-4-methyl-3-oxatricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan-5-carbonsäure-tert-butylester (7c)*: Ansatz: 640 mg (2.00 mmol) **1**, 138 mg (2.00 mmol) **6c**. Reaktionsdauer ca. 10 s; Ausb.

700 mg (90%) **7c** als gelbes Öl, das nach kurzem Stehenlassen kristallisiert. Aufnahmen in Petrolether (30–75 °C) und Kühlen auf –30 °C liefert farblose Kristalle vom Schmp. 80 °C. – IR (KBr): 1723 cm<sup>-1</sup> (CO), die CN-Absorption ist nicht auffindbar<sup>18</sup>). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.27 (breit), 1.29, 1.33 (jeweils s, 9H, 1-, 2-, 6-*t*Bu), 1.51 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.53 (s, 9H, *t*Bu-Ester). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, –40 °C): δ = 23.36 (4-CH<sub>3</sub>), 26.34, 29.72, 31.10 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 27.69, 30.35, 32.90, 32.99 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 45.97, 48.22 (C-1/C-6), 56.07 (C-5), 70.43 (C-4), 82.75 [OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 88.26 (C-2), 122.01 (CN), 165.73 (CO<sub>2</sub>*t*Bu).

C<sub>24</sub>H<sub>39</sub>NO<sub>3</sub> (389.6) Ber. C 73.99 H 10.09 N 3.60 Gef. C 73.7 H 10.05 N 3.3

*4-Benzoyl-1,2,6-tri-tert-butyl-4-phenyl-3-oxatricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan-5-carbonsäure-tert-butylester (7d)*: Ansatz: 640 mg (2.00 mmol) **1**, 420 mg (2.00 mmol) **6d**. Reaktionsdauer ca. 3 h; das auskristallisierte Produkt wird abgesaugt und mit wenig kaltem Petrolether (30–75 °C) gewaschen. Ausb. 340 mg (32%) farbloses, analysenreines **7d** vom Schmp. 162 °C. – IR (KBr): 1713, 1690 cm<sup>-1</sup> (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.20 (breit), 1.33, 1.37 (jeweils s, 9H, 1-, 2-, 6-*t*Bu), 1.50 (s, 9H, *t*Bu-Ester), 6.87–8.27 (m, 10H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, –40 °C): δ = 26.49, 29.97, 30.37, 30.64, 31.12, 31.90 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>16,17</sup>], 27.85, 32.89, 33.23 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 46.97, 47.25 (C-1/C-6), 56.87 (C-5), 81.23 [OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 85.16 (C-4), 87.86 (C-2), 126.95, 127.28, 127.59, 127.73, 130.38, 131.80, 135.77, 140.51 (Aromaten-C), 167.17 (CO<sub>2</sub>*t*Bu), 197.95 (PhCO). – MS (70 eV): *m/e* = 530 (4%, M<sup>+</sup>), 425 (22, M – PhCO), 369 (24, M – PhCO, – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 313 (33, M – 2 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 279 (100, M – PhCOCOPh, – C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>), 195 [21, (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>C<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H], 105 (50, PhCO), 77 (50, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 57 (47, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 41 (43, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>35</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub> (530.8) Ber. C 79.21 H 8.74 Gef. C 79.3 H 8.69

*1,2,6-Tri-tert-butyl-4-cyan-4-phenyl-3-oxatricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan-5-carbonsäure-tert-butylester (7e)*: Ansatz: 700 mg (2.18 mmol) **1**, 290 mg (2.18 mmol) **6e**; Reaktionsdauer ca. 1 min; Ausb. 900 mg gelbes Öl, das in Petrolether (30–75 °C) aufgenommen und 15 h auf –30 °C gekühlt wird. Absaugen und Waschen mit wenig kaltem Petrolether (30–75 °C) liefert 350 mg (36%) **7e** als farblose Kristalle vom Schmp. 156 °C. – IR (KBr): 1720 cm<sup>-1</sup> (CO), die CN-Absorption ist nicht auffindbar<sup>18</sup>). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.20, 1.40, 1.46 (jeweils s, 9H, 1-, 2-, 6-*t*Bu), 1.48 (s, 9H, *t*Bu-Ester), 7.23–7.73 (m, 5H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 27.06, 29.97, 31.85 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 28.01, 30.94, 33.10 (2x) [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 46.67, 49.23 (C-1/C-6), 60.50 (C-5), 76.02 (C-4), 83.48 [OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 91.00 (C-2), 120.98 (CN), 127.45, 127.82, 129.08, 137.62 (Aromaten-C), 165.27 (CO<sub>2</sub>*t*Bu). – MS (70 eV): *m/e* = 451 (<1%, M<sup>+</sup>), 394 (14, M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 351 (13, M – CO<sub>2</sub>, – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 339 (15, M – 2 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 338 (50, M – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 320 (12, M – PhCOCN), 208 (22, M – PhCOCN, – 2 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 152 (24, M – PhCOCN, – 3 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 105 (23, PhCO), 57 (100, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 41 (81, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>29</sub>H<sub>41</sub>NO<sub>3</sub> (451.7) Ber. C 77.12 H 9.15 N 3.10 Gef. C 77.3 H 9.05 N 3.0

*1',2',6'-Tri-tert-butyl-2-oxospiro[acenaphthen-1,4'-[3]oxatricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan]-5'-carbon-säure-tert-butylester (7f)*: Ansatz: 640 mg (2.00 mmol) **1**, 370 mg (2.00 mmol) **6f**. Reaktionsdauer ca. 24 h; das auskristallisierende Produkt wird abgesaugt und mit wenig kaltem Petrolether (30–75 °C) gewaschen. Ausb. 310 mg (31%) **7f** als farblose Kristalle vom Schmp. 156 °C. – IR (KBr): 1720, 1730 cm<sup>-1</sup> (Schulter) (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.60, 1.35, 1.45 (jeweils s, 9H, *t*Bu), 1.48 (s, 9H, *t*Bu-Ester), 7.48–8.13 (m, 6H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 26.82, 33.26, 34.12 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 27.69, 30.51, 30.67, 31.14, 31.45, 31.93, 32.50 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>16,17</sup>], 46.72, 48.99 (C-1'/C-6'), 57.26 (C-5'), 81.20 [OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 82.86 (C-4'), 91.51 (C-2'), 119.98, 120.73, 124.78, 127.99, 128.46, 130.81, 131.08, 133.67, 140.15, 143.21 (Aromaten-C), 166.55 (CO<sub>2</sub>*t*Bu), 205.34 (CO-Acenaphthen). – MS (70 eV): *m/e* = 502 (<1%, M<sup>+</sup>), 445 (29, M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 417 (35, M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, – CO), 389 (53, M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 361 (45, M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, – CO), 208 (16, M – Acenaphthenchinon, – 2 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 57 (100, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 41 (29, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>33</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub> (502.7) Ber. C 78.85 H 8.42 Gef. C 78.5 H 8.37

*3-Benzoyl-1,5,6-tri-tert-butyl-3-phenyl-2-oxabicyclo[2.2.0]hex-5-en-4-carbonsäure-tert-butylester (8d bzw. 9d)*: Man löst 200 mg (0.38 mmol) **7d** in ca. 2 ml Chloroform, beläßt eine Woche bei Raumtemp., dampft bei 30°C/15 Torr ein und nimmt den öligen Rückstand in wenig Petroläther (30–75°C) auf. Kühlen auf –30°C, Absaugen und Waschen mit wenig kaltem Petroläther liefert 141 mg (70%) farbloses, analysenreines **8d** bzw. **9d** vom Schmp. 154°C. – IR (KBr): 1719 cm<sup>-1</sup> (CO-Ester/CO-Benzoyl). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.84, 1.25, 1.44 (jeweils s, 9H, *t*Bu), 1.60 (s, 9H, *t*Bu-Ester), 7.00–7.47 (m, 10H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 28.21 (2x), 31.39, 32.70 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 33.18, 34.12, 36.40 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 76.01 (C-4), 82.32 [OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 93.04 (C-3), 102.34 (C-1), 127.73, 128.11, 128.35, 128.63, 130.81, 133.88, 135.37, 139.35 (Aromaten-C), 151.06, 155.92 (C-5/C-6), 171.49 (CO<sub>2</sub>*t*Bu), 199.31 (PhCO).

C<sub>35</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub> (530.8) Ber. C 79.21 H 8.74 Gef. C 79.2 H 8.73

*1,5,6-Tri-tert-butyl-3-cyan-3-phenyl-2-oxabicyclo[2.2.0]hex-5-en-4-carbonsäure-tert-butylester (8e bzw. 9e)*: Aus 200 mg (0.44 mmol) **7e** erhält man analog **8d** bzw. **9d** (vorstehend) 150 mg (75%) farbloses, analysenreines **8e** bzw. **9e** vom Schmp. 129°C. – IR (KBr): 1704 cm<sup>-1</sup> (CO), die CN-Absorption ist nicht auffindbar. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.67, 1.30, 1.34 (jeweils s, 9H, *t*Bu), 1.63 (s, 9H, *t*Bu-Ester), 7.23–7.70 (m, 5H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 27.26, 27.70, 30.67, 31.83 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 33.81, 34.09, 34.72 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 66.29 (C-4), 77.43 (C-3), 83.84 [OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 98.37 (C-1), 121.17 (CN), 126.51, 128.51, 129.25, 138.90 (Aromaten-C), 151.65, 158.35 (C-5/C-6), 169.49 (CO<sub>2</sub>*t*Bu).

C<sub>29</sub>H<sub>41</sub>NO<sub>3</sub> (451.7) Ber. C 77.12 H 9.15 N 3.10 Gef. C 77.8 H 8.99 N 3.0

*1,2,6-Tri-tert-butyl-3-oxabicyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan-4,4,5-tricarbonsäure-4,4-diethylester-5-tert-butylester (11a)*: Ansatz: 700 mg (2.18 mmol) **1**, 380 mg (2.18 mmol) **10a**. Reaktionsdauer ca. 10 s; das verbleibende gelbe Öl wird in Petroläther (30–75°C) aufgenommen und auf –30°C gekühlt. Absaugen und Waschen mit wenig kaltem Petroläther liefert 550 mg (51%) farbloses, analysenreines **11a** vom Schmp. 167°C. – IR (KBr): 1753, 1739, 1717 cm<sup>-1</sup> (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.29 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.30 (s, 18H, 1-, 6-*t*Bu), 1.31 (s, 9H, 2-*t*Bu), 1.47 (s, 9H, *t*Bu-Ester), 4.27 [q(aufgespalten), <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.00 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.43 (s, 18H, 1-, 6-*t*Bu), 1.44 (s, 9H, 2-*t*Bu), 1.47 (s, 9H, *t*Bu-Ester), 4.05 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.17 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 27.22, 30.90, 31.50, 31.73, 31.95 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, teils aufgespalten], 27.71, 30.34, 21.71 (2x) [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 45.94 (2x) (C-1/C-6), 55.57 (C-5), 61.13 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 63.36 (C-4), 81.87 [OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 90.76 (C-2), 165.62 (CO<sub>2</sub>*t*Bu), 169.75 (CO<sub>2</sub>Et).

C<sub>28</sub>H<sub>46</sub>O<sub>7</sub> (494.7) Ber. C 67.99 H 9.37 Gef. C 68.0 H 9.27

*1',5',6'-Tri-tert-butyl-1,3-dioxospiro[indan-2,3'-[2]oxabicyclo[2.2.0]hex[5]en]-4'-carbonsäure-tert-butylester (12b)*: Ansatz: 640 mg (2.00 mmol) **1**, 320 mg (2.00 mmol) **10b**. Reaktionsdauer ca. 1 h; die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und mit kaltem Petroläther (30–75°C) gewaschen. Ausb. 600 mg (62%) farblose Kristalle vom Schmp. 119.5°C. – IR (KBr): 1760, 1745, 1717 cm<sup>-1</sup> (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.08, 1.32, 1.38 (jeweils s, 9H, 1', 5', 6'-*t*Bu), 1.47 (s, 9H, *t*Bu-Ester), 7.75–8.13 (m, 4H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 27.15, 27.72, 31.83, 32.01 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 33.88, 34.71, 34.95 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 71.17 (C-4'), 83.43 [OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 84.65 (Spiro-C), 99.19 (C-1'), 122.84, 123.77, 135.47, 136.20, 139.46, 143.22 (Aromaten-C), 152.12, 157.94 (C-5'/C-6'), 169.65 (CO<sub>2</sub>*t*Bu), 196.78 (2x) (CO-Indan).

C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>O<sub>5</sub> (480.7) Ber. C 74.97 H 8.39 Gef. C 74.7 H 8.36

Beläßt man eine Probe **12b** in CDCl<sub>3</sub> 48 h bei Raumtemp., so stellt sich ein Gleichgewicht mit **11b** (Verhältnis 43:57, <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch) ein; aus diesem Gemisch werden auch die NMR-Daten von **11b** ermittelt. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.91, 1.29 (jeweils s, 9H, *t*Bu), 1.42 (s, 18H, 1', 6'-*t*Bu), 7.75–8.13 (m, 4H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 27.03, 30.84,

33.14 (2x) [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 28.04, 30.11, 30.68 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 48.24 (2x) (C-1'/C-6'), 56.69 (C-5'), 82.39 [OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 82.94 (C-4'), 93.46 (C-2'), 123.23, 135.79, 142.48 (Aromaten-C), 165.80 (CO<sub>2</sub>tBu), 201.32 (2x) (CO-Indan). – Der nach Eindampfen verbleibende kristalline Rückstand zeigt nach wie vor eine passende Elementaranalyse.

- <sup>1)</sup> 6. Mittell.: U. Vogelbacher und M. Regitz, *Angew. Chem.* **96**, 691 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 708 (1984).
- <sup>2)</sup> Ph. Eisenbarth und M. Regitz, *Angew. Chem.* **94**, 935 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 913 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 2016.
- <sup>3)</sup> Ph. Eisenbarth, G. Maas und M. Regitz, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 5134 (1983).
- <sup>4)</sup> Ph. Eisenbarth und M. Regitz, *Chem. Ber.* **115**, 3796 (1982).
- <sup>5)</sup> G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, K. D. Malsch und R. Matusch, *Chem. Ber.* **114**, 3965 (1981).
- <sup>6)</sup> Kurzmittel.: J. Fink und M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* **25**, 1711 (1984).
- <sup>7)</sup> S. hierzu die entsprechenden Absorptionen der beiden isomeren [4 + 2]-Cycloaddukte von 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTAD) an **1** in Lit.<sup>4)</sup>
- <sup>8)</sup> G. Maier und W. Sauer, *Angew. Chem.* **87**, 675 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 648 (1975).
- <sup>9)</sup> M. Regitz und Ph. Eisenbarth, *Chem. Ber.* **117**, 1991 (1984).
- <sup>10)</sup> E. J. Corey und W. H. Pirkle, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 5255.
- <sup>11)</sup> P. Reeves, J. Henery und R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5888 (1969).
- <sup>12)</sup> Zur Existenz von Homocyclopropenylium-Kationen s. G. A. Olah, J. S. Staral und G. Liang, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6233 (1974); G. A. Olah, J. S. Staral, R. J. Spear und G. Liang, ebenda **97**, 5489 (1975); P. B. J. Driessen und H. Hogeveen, ebenda **100**, 1193 (1973); R. C. Haddon und K. Raghavachari, ebenda **105**, 118 (1983).
- <sup>13)</sup> Ein solcher Elektronentransfer wird bei der Reaktion von Tetra-*tert*-butylcyclobutadien mit Tetracyanethylen angenommen, ehe es durch Rekombination von Radikalkation und -anion zur Bildung einer betainartigen Zwischenstufe kommt: G. Maier, K. A. Schneider, K.-D. Malsch, H. Irngartinger und A. Lenz, *Angew. Chem.* **94**, 446 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 437 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1072. Zum Nachweis von Cyclobutadien-Radikalkationen s. z. B. H. Bock, B. Roth und G. Maier, *Angew. Chem.* **92**, 213 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 209 (1980); Q. B. Broxterman, H. Hogeveen und R. F. Kingma, *Tetrahedron Lett.* **25**, 2043 (1984).
- <sup>14)</sup> Bei der Verknüpfung über einen *t*Bu-Cyclobutadien-Kohlenstoff würde das Homocyclopropenylium-Intermediat durch die dann an einem sp<sup>2</sup>-Kohlenstoff stehende Estergruppe destabilisiert werden.
- <sup>15)</sup> M. Regitz und H.-G. Adolph, *Chem. Ber.* **101**, 3604 (1968).
- <sup>16)</sup> Signalaufspaltung vermutlich aufgrund von Rotationsbehinderung.
- <sup>17)</sup> Eine exakte Zuordnung primärer und quartärer Kohlenstoffe ist nicht möglich.
- <sup>18)</sup> Dies stellt keine Seltenheit dar; s. hierzu M. Heese, H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 1. Aufl., S. 68, Thieme, Stuttgart 1979.

[193/84]