

Synthesen mit Cyclobutadienen, 10¹⁾

Sterische Einflüsse auf Isomerisierungen im System Dewarbenzol/Benzol/Prisman

Horst Wingert und Manfred Regitz*

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

Eingegangen am 13. Mai 1985

Reaktion des Cyclobutadiens **2** mit den aktivierten Alkinen **5a–d** liefert die Dewarbenzolderivate **6a–d** (46–61%). Sie gehen beim Bestrahlen über Benzolzwischenstufen (**7**) in die thermodynamisch günstigeren Isomeren **8a–d** (65–100%) über. Photochemisch lassen sich letztere durch intramolekulare [2 + 2]-Cycloaddition in die Prismane **10a–d** (38–100%) umwandeln. Beim Erhitzen auf 130–140°C isomerisieren die Tetracyclen **10a–c** zu den Benzolderivaten **7a–c** sowie **13a–c**, die ganz oder teilweise Folgereaktionen zu **12a–c** unterliegen.

Syntheses with Cyclobutadienes, 10¹⁾

Sterical Influences onto Isomerization Reactions in the System Dewar Benzene/Benzene/Prismane

Reaction of cyclobutadiene **2** with the activated alkynes **5a–d** yields the Dewar benzene derivatives **6a–d** (46–61%). They are converted by irradiation via benzene intermediates (**7**) to the thermodynamically more favoured isomers **8a–d** (65–100%). By photochemical means the latter ones are transformed into the prismanes **10a–d** (38–100%) by intramolecular [2 + 2]-cycloaddition reaction. The tetracyclic compounds **10a–c** isomerize by heating at 130–140°C to the benzene derivatives **7a–c** as well as **13a–c** which totally or partly are subjected to secondary reactions leading to **12a–c**.

Mit der photochemischen Isomerisierung von 1,2,4-Tri-*tert*-butylbenzol zu 1,2,5-Tri-*tert*-butylbicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien – dem ersten stabilen Dewarbenzol – durch *van Tamelen* und *Pappas*²⁾ begann ein intensives Studium der Valenzisomeren des Benzols, in dessen Verlauf auch unsubstituiertes Dewarbenzol³⁾, Benzvalen⁴⁾ und Prisman⁵⁾ hergestellt wurden. Zahlreiche photochemische und thermische Isomerisierungsreaktionen innerhalb dieser Systeme sind bekannt geworden, die die inneren Zusammenhänge zwischen den Valenzisomeren erkennen lassen⁶⁾.

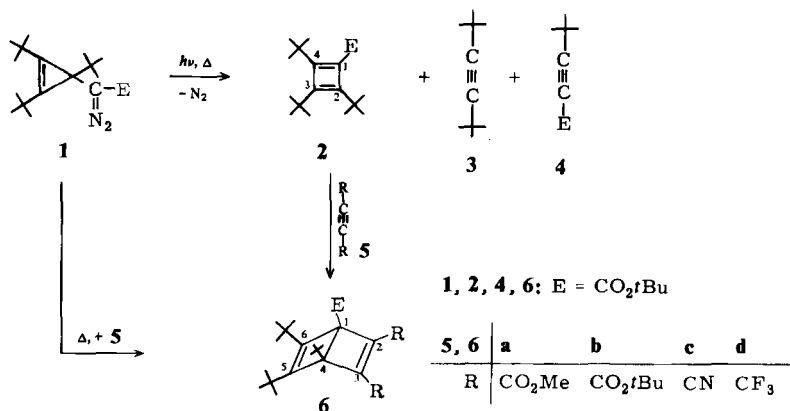
Wir stießen auf diesen Problemkreis bei der Cycloadditionsreaktion des Tri-*tert*-butylcyclobutadiencarbonsäureesters **2** mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**5a**)⁷⁾, die das Dewarbenzol **6a** liefert. Eine Reihe solcher Reaktionen an anderen, kinetisch stabilisierten Cyclobutadienen sind zuvor in den Arbeitskreisen von *A. Krebs*⁸⁾, *S. Masamune*⁹⁾ und *G. Maier*¹⁰⁾ durchgeführt worden. In der vorliegenden Arbeit geben wir weitere Beispiele für die Cycloaddition elektronenarmer Acetylene (**5**) an das Cyclobutadien **2** und berichten über

photochemische Dewarbenzol \rightarrow Dewarbenzol \rightarrow Prisman-Isomerisierungen sowie die thermische Umwandlung der Tetracyclen in Benzolderivate.

Dewarbenzole 6

Der Cyclobutadiencarbonsäureester **2** – Schlüsselsubstanz dieser Untersuchung – entsteht bei der Photolyse von **1** neben den Acetylenen **3** und **4**⁷⁾. Wie wir jetzt fanden, entstehen die gleichen Produkte (70% **2**, 30% **3** + **4**) auch bei der Thermolyse von **1** bei 100°C ohne Lösungsmittel. Die beiden Acetylene **3** und **4** lassen sich leicht destillativ entfernen, so daß der thermische Prozeß durchaus Vorteile bietet.

Er läßt sich auch für die Herstellung von Dewarbenzolen nutzen: Erhitzt man das (Diazomethyl)cyclopropen **1** mit den Acetylendicarbonsäure-diestern **5a** (80°C) und **b** (100°C), so geht das thermisch erzeugte Cyclobutadien **2** unmittelbar Diels-Alder-Reaktion mit den Dienophilen zu **6a** und **b** (61 bzw. 60%) ein. Es gibt keine Hinweise darauf, daß **1** – was durchaus naheliegt – mit **5a** bzw. **b** etwa [3 + 2]-Cycloaddition eingeht. Abweichend hiervon werden die Dewarbenzole **6c** und **d** (46 bzw. 53%) auf üblichem Wege, d. h. aus **2** und **5c** bzw. **d** erhalten.



Die Konstitution der Bicyclen **6a–d** ist vor allem ¹³C-NMR-spektroskopisch abgesichert. Die Brückenkopf-Kohlenstoffe C-1 und C-4 erscheinen deutlich separiert und lassen sich zuordnen, während die olefinischen C-Atome C-2/C-3 bzw. C-5/C-6 paarweise in engeren Grenzen in Resonanz treten (s. Tab. 1). Im Falle von **6d** sind die Signale von C-2 und C-3 durch Fluorkopplung von 35 Hz aufgespalten. Die vergleichsweise geringen Differenzen der chemischen Verschiebungen von C-5 und C-6 ($\Delta\delta = 3.4\text{--}5.7$) zeigen an, daß diese Doppelbindung di-*tert*-butylsubstituiert ist; die Cycloaddition hat also an den Kohlenstoffatomen 1 und 2 (bzw. 4) des Cyclobutadiens stattgefunden. Diels-Alder-Reaktion an den Dien-Enden mit *t*Bu-Gruppen würde Dewarbenzole mit $\Delta\delta$ -Werten von etwa 20 für die gemischt substituierten olefinischen Kohlenstoffe C-5 und C-6 liefern⁷⁾. Bemerkenswert ist die thermische Stabilität der Bicyclen; **6a–d** erleiden beim Erhitzen auf 150°C (ohne Solvens) keine Umwandlung in die Benzolisomeren **7**¹¹⁾.

Tab. 1. ^{13}C -NMR-Daten der 4,5,6-Tri-*tert*-butylbicyclo[2.2.0]hexa-2,5-diene **6a** – **d** (CDCl_3 , δ in ppm, J in Hz)

Dewar- benzole	C-1	C-4	C-2/C-3	C-5/C-6	OC(CH ₃) ₃	OC(CH ₃) ₃ / CC(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	weitere Signale
6a	66.6	73.7	146.4, 150.7	153.3, 157.3	81.2	27.6, 28.6, 30.8, 31.6	33.9, 34.4, 34.5	51.5, 51.9 (OMe), 162.8, 164.6, 170.2 (CO)
6b	62.4	73.5	144.4, 153.0	153.7, 157.1	81.0, 81.2, 81.9	27.8, 28.2, 28.4, 28.7, 31.0, 31.5	33.8, 34.5 ^{a)}	161.2, 164.2, 170.8 (CO)
6c	65.8	75.9	136.0, 138.2	152.7, 157.1	83.5	27.6, 28.0, 30.9, 31.2	34.5 ^{a)} , 34.6	111.3, 112.3 (CN), 167.7 (CO)
6d	63.0	73.4	146.3, 147.6 ^{b)}	153.0, 158.7	82.7	27.7, 28.9, 30.7, 31.7	33.7, 34.3, 34.5	120.0, 120.2 (CF ₃) ^{c)} , 169.6 (CO)

^{a)} Signal doppelter Intensität. — ^{b)} Jeweils $^2J_{\text{C,F}} = 35$ Hz. — ^{c)} Jeweils $^1J_{\text{C,F}} = 273$ Hz.

Tab. 2. ^{13}C -NMR-Daten der 3,4,5-Tri-*tert*-butylbicyclo[2.2.0]hexa-2,5-diene **8a** – **d** (CDCl_3 , δ in ppm, J in Hz)

Dewar- benzole	C-1	C-4	C-2/C-6	C-3/C-5	OC(CH ₃) ₃	OC(CH ₃) ₃ /CC(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	weitere Signale
8a	57.7	79.5	136.1, 137.5	162.6, 164.1	80.4	28.1, 29.4, 29.9	34.4, 34.8, 34.9	51.2, 51.6 (OMe) ^{a)} , 171.2, 173.3, 174.3 (CO)
8b	59.3	78.6	138.6	163.1	80.7, 80.8	28.0, 28.3, 29.8, 30.2	34.6, 34.7	170.4, 170.8 (CO)
8c	43.6	80.2	116.5 (C-2) 135.0 (C-6)	185.3 (C-3) 160.0 (C-5)	83.4	28.2, 29.2, 29.9, 30.1	34.3, 35.2, 36.4	112.7, 115.4 (CN), 177.7 (CO)
8d	58.4 ^{b)}	81.6	132.1 (C-2) ^{c)} 136.7 (C-6)	163.5, 170.1	82.1	27.9, 30.6, 30.9, 31.0	35.1, 34.8, 33.4	121.1, 125.6 (CF ₃) ^{d)} , 173.3 (CO)

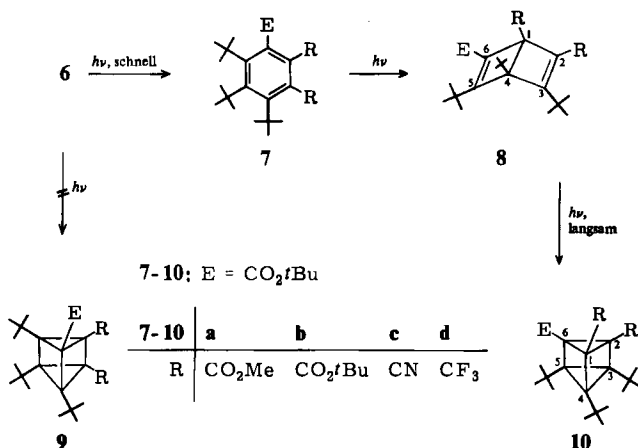
^{a)} Jeweils $^1J_{\text{C,H}} = 146$ Hz. — ^{b)} $^2J_{\text{C,F}} = 32$ Hz. — ^{c)} $^2J_{\text{C,F}} = 37$ Hz. — ^{d)} $^1J_{\text{C,F}} = 271$ bzw. 279 Hz.

Dewarbenzol/Dewarbenzol-Umlagerung 6 → 8

Bestrahlt man dagegen die Bicyclen in Deuteriochloroform (**6a–c**) bzw. Benzol (**6d**), so finden im präparativen Sinne zwei Isomerisierungsprozesse statt. Die vergleichsweise schnelle Dewarbenzol/Dewarbenzol-Umlagerung **6a–d** → **8a–d** (4 bis 10 Stunden Bestrahlungsdauer, 65–100%) kann sehr sauber von der nachfolgenden, wesentlich langsameren Umwandlung von **8a–d** in die Prismane **10a–d** (1 bis mehrere Tage Bestrahlungsdauer) separiert werden (hierzu s. später). Man darf davon ausgehen, daß die Benzolderivate **7a–d** Zwischenstufen der Isomerisierung sind, auch wenn sie nicht unmittelbar nachgewiesen werden konnten. Im Sinne der Woodward-Hoffmann-Regeln¹²⁾ sind beide Isomerisierungsschritte **6** → **7** und **7** → **8** photochemisch erlaubt. Später wird gezeigt, daß aus **10a** thermisch erzeugtes **7a** beim Bestrahlen unter authentischen Bedingungen auch wirklich in **8a** umgewandelt wird.

Unseres Wissens gibt es bisher nur ein einziges Beispiel einer wenn auch thermischen Dewarbenzol/Dewarbenzol-Umlagerung: G. Maier und K. A. Schneider^{10a)} beobachteten, daß sich 1,4,5,6-Tetra-*tert*-butylbicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (**6**, E = *t*Bu, R = CO₂Me) beim Erhitzen auf 120°C in den isomeren 1,2-Dicarbonsäure-dimethylester **8** (E = *t*Bu, R = CO₂Me) umlagert¹³⁾.

Thermodynamische Gründe dürften für die Isomerisierung **6** → **8** verantwortlich sein: In **8a–d** erreichen die sterisch dominierenden *t*Bu-Gruppen jeweils optimale Anordnung, während in den Isomeren **6a–d** noch zwei *t*Bu-Gruppen ekliptische Positionen einnehmen.



Die Konstitution der umgelagerten Dewarbenzole **8** stützt sich – wie schon bei **6** – hauptsächlich auf ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchungen. Erneut heben sich die beiden Brückenkopf-Kohlenstoffe C-1 und C-4 sehr deutlich von den übrigen Gerüst-C-Atomen ab. Wie im Falle von **6** ist die bei tieferem Feld erscheinende Resonanz dem *tert*-butylsubstituierten C-4 zuzuschreiben (s. Tab. 2). Den Erwartungen entsprechend erscheinen die Olefin-Kohlenstoffe C-2 und C-6

bei relativ hohem Feld ($\delta = 116.5-138.6$), während die zu den Akzeptorresten β -ständigen Kohlenstoffe C-3 und C-5 eine starke Tieffeldverschiebung ($\delta = 160.0-185.3$) aufweisen (s. Tab. 2).

Das Dewarbenzol **8b** besitzt C_s -Symmetrie, was sich in einer Reduktion der NMR-Signale ausdrückt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum (s. Tab. 2) werden C-2 und C-6 bzw. C-3 und C-5 paarweise identisch; dies trifft auch für die 3,5-ständigen *t*Bu-Gruppen sowie die 2,6-Esterreste im ^1H -NMR-Spektrum (s. experimenteller Teil) zu¹⁴). Schließlich wird die für C-1 bzw. C-2 von **8d** getroffene Zuordnung durch das Auftreten von $^2J_{\text{C,F}}$ -Kopplungen von 32 bzw. 37 Hz bestätigt.

Prismane 10

Wie bereits erwähnt, lassen sich die Dewarbenzole **8a-d** in einer vergleichsweise langsamen intramolekularen [2 + 2]-Cycloaddition in die Prismane **10a-d** umwandeln, wobei die hohen Ausbeuten der Reaktion (94–100%, Ausnahme **10d**: 38%¹⁵) überraschen. Aufgrund ihrer Symmetrieeigenschaften (**10a, c** und **d**: C_s -Symmetrie, **10b**: C_{3v} -Symmetrie) gestaltet sich die Auswertung der NMR-Spektren, die erneut die wesentlichen Strukturargumente liefern, recht einfach.

So tritt im ^1H -NMR-Spektrum von **10b** nur jeweils ein Signal bei $\delta = 1.21$ bzw. 1.40 auf, das 27 Wasserstoffen entspricht und den C- bzw. O-gebundenen *t*Bu-Gruppen zuzuordnen ist. Entsprechendes gilt für die ^{13}C -Resonanzen der gleichen Substituenten, aber auch für die Gerüstkohlenstoffe C-1, -2 und -6 ($\delta = 50.4$) bzw. C-3, -4 und -5 ($\delta = 59.2$). Erfahrungsgemäß treten die estersubstituierten C-Atome bei höherem Feld in Resonanz als die *tert*-Butyl-Kohlenstoffe¹⁶). Auch im Prisman **10a** haben *t*Bu- und estersubstituierte Kohlenstoffe jeweils gleiche chemische Verschiebung ($\delta = 59.5$ bzw. 49.1); die ungleichen Esterreste bleiben also ohne Einfluß auf die Resonanzen des Kohlenstoffgerüsts. Ansonsten bestimmt die Spiegelsymmetrie von **10a, c** und **d** die Linienzahl in den NMR-Spektren (s. experimenteller Teil sowie Tab. 3).

Im Raum steht noch die Frage, weshalb die Dewarbenzole **8** beim Bestrahlen zu den Prismanen **10** isomerisieren, die Dewarbenzole **6** der photochemischen Umwandlung in **9** aber nicht unterliegen, sondern die bereits abgehandelte Dewarbenzol/Dewarbenzol-Umlagerung eingehen (**6** \rightarrow **8**). Auch hier schreiben wir sterischen Einflüssen die entscheidende Bedeutung zu. Unterstellt man einmal den intramolekularen Cycloadditionsprozeß **6** \rightarrow **9** und vergleicht die gegenseitige sterische Hinderung der *t*Bu-Gruppen in **9** und **10**, so zeigen Molekülmodelle sehr eindrucksvoll, daß diese sehr groß ist, wenn zwei solcher Gruppen in den Verknüpfungspositionen der Dreiringe (z. B. 5-/6-Stellung in **9**) stehen. Befinden sich die gleichen Reste unmittelbar in Positionen nur eines Dreiringes (z. B. 4-/5-Stellung in **10**), so ist ihre gegenseitige sterische Beeinflussung gering. Die experimentellen Befunde sind folglich so zu deuten, daß eine schnelle, gleichfalls sterisch kontrollierte Dewarbenzol/Dewarbenzol-Umlagerung (**6** \rightarrow **8**) die ungünstige Prisman-Bildung **6** \rightarrow **9** kinetisch überspielt und damit den Weg für den zwar langsamen aber effektiven Prisman-Zugang **8** \rightarrow **10** offenhält.

Sieht man unter dem oben dargelegten Aspekt die Bestrahlung der beiden isomeren Tetra-*tert*-butylbicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien-dicarbonsäureester **6** und **8** (jeweils *t*Bu statt E und R = CO₂Me), so ist es durchaus verständlich, daß beide zu Tetra-*tert*-butylphthalsäuredimethylester isomerisieren und die Prisman-Bildung umgehen^{10a}). Unseres Wissens sind auch bisher keine stabilen Prismane bekannt, die zwei *t*Bu-Gruppen in 1,4-, 2,3- oder 5,6-

Tab. 3. ^{13}C -NMR-Daten der 3,4,5-Tri-*tert*-butyltetracyclo[2.2.0.0⁶.0^{3,5}]hexane **10a-d** (CDCl_3 , δ in ppm, J in Hz)

Prisman	C-1/C-2/C-6	C-3/C-4/C-5	OC(CH ₃) ₃	OC(CH ₃) ₃ / CC(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	weitere Signale
10a	49.1	59.5	81.4	27.7, 29.6 ^{a)}	31.6 ^{b)} , 31.7	51.6 (OMe) ^{e)} , 164.9, 166.8 (CO) ^{b)}
10b	50.4	59.2	81.1	28.2, 29.8	31.7	167.7 (CO)
10c	36.1 (C-1/C-2), 49.4 (C-6)	56.2 (C-3/C-4), 60.1 (C-5)	84.9	28.0, 29.2 ^{b)} , 29.7	31.3, 31.6 ^{b)}	112.6 (CN), 162.2 (CO)
10d	44.1 (C-1/C-2) ^{d)} , 60.6 (C-6)	59.8 (C-3/C-4), 82.1 (C-5)	82.7	27.6, 30.1, 30.4 ^{b)}	31.4 ^{b)} , 32.6	122.9 (CF ₃) ^{e)} , 162.6 (CO)

a) Signal dreifacher Intensität. — b) Signal doppelter Intensität. — c) $^1J_{\text{C,H}} = 147$ Hz. — d) $^2J_{\text{C,F}} = 43$ Hz. — e) $^1J_{\text{C,F}} = 274$ Hz.

Tab. 4. ^{13}C -NMR-Daten der 4,5,6-Tri-*tert*-butylbenzole **7a**, **13a** und **12a-c** (CDCl_3 , δ in ppm, J in Hz)

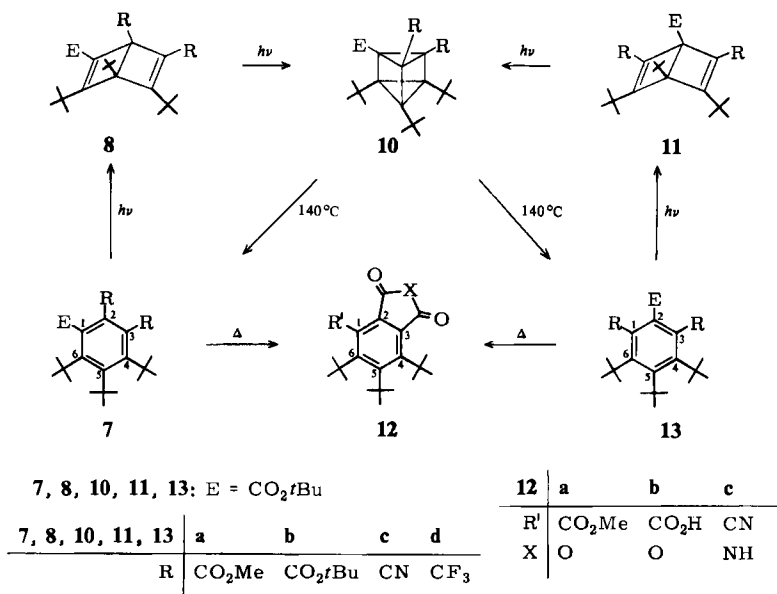
Benzol	C-1/C-2/C-3	C-4/C-5/C-6	OC(CH ₃) ₃	OC(CH ₃) ₃ / CC(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	weitere Signale
7a	125.5, 128.6, 130.7	150.4, 152.0, 160.9	82.4	28.1, 33.9, 34.3, 35.9	42.0, 42.4, 47.8	52.4 (OMe) ^{e)} , 168.0, 168.1, 170.3 (CO)
13a	126.0 (C-2), 129.0 (C-1/C-3)	151.2 (C-4/C-6), 160.5 (C-5)	81.9	27.9, 33.8 ^{b)} , 35.8	42.0 ^{b)} , 47.6	52.2 (OMe) ^{e)} , 166.6 ^{b)} , 167.0 (CO)
12a	124.5, 125.4, 127.9	157.7, 160.4, 162.2	—	33.0, 33.9, 36.8	41.7, 44.0, 47.8	53.3 (OMe) ^{e)} , 167.3, 168.0, 167.4 (CO)
12b	121.0, 121.4, 123.7	151.6, 154.5, 156.0	—	36.2, 37.3, 39.8	44.3, 46.7, 50.2	156.1, 161.3, 165.5 (CO)
12c	103.2, 127.0, 131.9	161.5, 163.7, 164.6	—	33.4, 33.5, 37.0	41.9, 42.9, 46.2	115.8 (CN), 165.4, 166.8 (CO)

a) $^1J_{\text{C,H}} = 147$ Hz. — b) Signal doppelter Intensität.

Stellung besitzen¹⁷⁾. Auch dort, wo sie grundsätzlich entstehen können – so bei der Photolyse von 1,2,4-Tri-*tert*-butylbenzol¹⁸⁾ –, unterbleibt dies zugunsten sterisch günstigerer Isomerer.

Prisman/Benzol-Isomerisierung (10 → 7 + 13)

Erhitzt man die Prismane **10a–c** ohne Lösungsmittel auf 140 °C, so entstehen in hohen Ausbeuten Benzolderivate. Aus **10a** erhält man nach säulenchromatographischer Aufarbeitung die Benzolisomeren **7a** (30%) und **13a** (21%) sowie das Anhydrid **12a** (29%). Letzteres ist vermutlich auf thermischem Wege aus **7a** und/oder **13a** unter Abspaltung von Isobuten und Methanol gebildet worden; hiermit harmoniert der Befund, daß die beiden Benzolisomeren unter authentischen Bedingungen jeweils quantitativ **12a** liefern. Die Isolierung der Benzolderivate **7b, c** und **13b, c** beim Erhitzen von **10b** und **c** auf 140 °C gelang nicht. Sie haben sich – wie aufgrund der zuvor geschilderten Ergebnisse geschlossen werden darf – vollständig in das Anhydrid **12b** (84%, Isobuten- und Wasserabspaltung) sowie das Imid **12c** (87%, Isobutenabspaltung) umgewandelt.



Die Benzolderivate **7a**, **12a** und **13a** zeigen im Einklang mit ihrer Konstitution UV-Maxima (Hexan) bei $\lambda = 251–256$ ($\lg \epsilon = 4.09–4.15$) und $292–312$ nm ($\lg \epsilon = 3.39–3.55$) (s. experimenteller Teil). In den ¹³C-NMR-Spektren weisen **7a** und **12a–c** jeweils sechs aromatische Kohlenstoffe auf, wobei sich diejenigen mit *t*Bu-Substituent wieder deutlich durch Tieffeldverschiebung ($\delta = 150.4–164.6$) von denen mit Akzeptorrest unterscheiden ($\delta = 103.2–131.9$). Das Verschiebungsphänomen trifft auch für **13a** zu, doch besitzt es als Folge von C₅-Symmetrie nur vier Resonanzsignale (s. Tab. 4). Aus dem gleichen Grund fallen auch im ¹H-

NMR-Spektrum von **13a** die Signale der 4- und 6-*tert*-Butylreste sowie der Ester-Methylgruppen zusammen (s. experimenteller Teil).

Die Benzoltricarbonsäureester **7a** und **13a** können photochemisch in das Prisman **10a** zurückgeführt werden. Im Falle von **7a** läßt sich das Dewarbenzol **8a** eindeutig ¹H-NMR-spektroskopisch als Zwischenstufe nachweisen, da $k(7a \rightarrow 8a)$ offenbar sehr viel größer als $k(8a \rightarrow 10a)$ ist. Bei der Isomerisierung **13a** \rightarrow **10a** gelingt der analoge Nachweis für **11a** allerdings nicht.

Thermische Prisman/Benzol-Isomerisierungen sind literaturbekannt, so z. B. für den unsubstituierten Grundkörper⁵⁾, für Hexamethylprisman^{19,20,21)} und Hexa(trifluormethyl)prisman²²⁾. Bei der detailliert kinetisch untersuchten Isomerisierung des Hexamethylprismans²¹⁾ werden Hexamethyldewarbenzol und Hexamethylbenzolen als Intermediate zweier parallel ablaufender Prozesse nachgewiesen. Wenn bicyclische Zwischenstufen auch in unserem Falle auftreten (**8**, **11**), so müßten zumindest die uns bekannten Dewarbenzole **8** bei 140°C zu **7** isomerisieren und ganz oder teilweise in **12** umgewandelt werden. Die Vermutung wird durch zwei Experimente bestätigt: Unter authentischen Bedingungen isomerisiert **8a** bereits innerhalb 30 min vollständig zu **7a**. Ebenso schnell geht **8c** in eine einheitliche Verbindung über, der mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit Struktur **7c** zukommt, um dann langsam das Imid **12c** zu bilden. Chancen, in diesem Zusammenhang auch noch **8** unmittelbar als Intermediat nachzuweisen, bestehen nicht, da die thermische Reaktion **8** \rightarrow **7** offenbar sehr viel schneller abläuft als der Anfangsschritt **10** \rightarrow **8**.

Bleibt noch die Frage zu beantworten, warum die Dewarbenzole **6** thermisch viel stabiler als die Isomeren **8** sind? Den Brückenkopfsubstituenten kann die Schlüsselrolle zur Deutung dieses Verhaltens nicht zufallen, da sie in jedem Falle eine *tert*-Butylgruppe und einen Akzeptorrest darstellen; sterische Gründe scheiden unseres Erachtens gleichfalls aus. Vielmehr scheint die Ursache in der starken Polarisierung beider Doppelbindungen von **8** zu liegen (vgl. hierzu die große Differenz in den chemischen Verschiebungen zwischen C-2 und C-3 bzw. C-5 und C-6, Tab. 2), was die C-1/C-4-Bindung schwächt und die Isomerisierung zu **7** erleichtert. Dieser Effekt fehlt völlig bei **6**.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung. — Frau M. Alester danken wir für die Durchführung der Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kupferblock (unkorrigiert). — Elementaranalysen: Perkin-Elmer Analyser 240. — IR-Spektren: Beckman IR-20 A. — ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 390 (Tetramethylsilan als innerer Standard). — ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als innerer Standard). — ¹⁹F-NMR-Spektren: Varian EM 390 (Hexafluorbenzol als innerer Standard). — Alle Umsetzungen mit dem Cyclobutadien **1** werden in ausgeheizten Apparaturen unter Argonatmosphäre ausgeführt. Die Lösungsmittel werden zuvor nach üblichen Methoden entwässert und unter Argon destilliert. — Photolysen: Quecksilber-Hochdrucklampe Philips HPK, 125 W in Apparaturen aus Pyrexglas. Bei Bestrahlungen im NMR-Röhrchen werden diese an dem Kühlfinger der Photolyseapparatur befestigt. — Säulen-

chromatographie: Kieselgel Macherey und Nagel, 0,06–0,2 mm; die Trennungen werden auf DC-Fertigplatten Alugram SIL G/UV₂₅₄ mit den für die Säulenchromatographie verwendeten Fließmitteln verfolgt.

Ausgangsverbindungen: Das Cyclobutadien **2** wird im Gegensatz zur bisherigen Praxis⁷⁾ thermisch aus **1** erzeugt: 2,0 g (5,7 mmol) **1**⁷⁾ werden in einem Schlenkrohr auf 100°C (Ölbadtemp.) erhitzt. Nach 2 h (100% N₂-Entwicklung) werden die mitentstandenen Acetylene **3** und **4**⁷⁾ bei 80°C/10⁻³ Torr entfernt, wobei 1,3 g (70%) orangebraunes **2** verbleibt, das ohne weitere Reinigung umgesetzt wird. — Die Acetylene **5a**, **b** und **d** sind käuflich; **5c**²³⁾.

Dewarbenzole **6** und **8**

4,5,6-Tri-tert-butylbicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien-1,2,3-tricarbonsäure-1-tert-butylester-2,3-dimethylester (6a): 2,0 g (5,7 mmol) **1** und 0,58 g (4,1 mmol) **5a** werden 4 h in einem Schlenkrohr auf 80°C (Ölbadtemp.) erhitzt und das gelbe Öl an 115 g Kieselgel (Säule: 120 × 1,9 cm) mit 500 ml Ether/Hexan (1:2) chromatographiert. Ausb. 1,6 g (61%)²⁴⁾ **6a** als farblose Kristalle vom Schmp. 95°C (Lit.⁷⁾ 95°C). — IR- und ¹H-NMR-Vergleich mit authentischer Probe⁷⁾. — UV (Hexan): λ_{max} (lg ε) = 240 nm (3,36).

4,5,6-Tri-tert-butylbicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien-1,2,3-tricarbonsäure-tri-tert-butylester (6b): 500 mg (1,43 mmol) **1** und 320 mg (1,43 mmol) **5b** werden 2 h in einem Schlenkrohr auf 100°C (Ölbadtemp.) erhitzt und das gelbe Öl an 115 g Kieselgel (Säule: 120 × 1,9 cm) mit 200 ml Ether/Hexan (1:4) chromatographiert. Ausb. 470 mg (60%)²⁴⁾ **6b** als farblose Kristalle vom Schmp. 97–98°C. — IR (KBr): 1700 (CO), 1638 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,18, 1,20, 1,23 (jeweils s, 9H, 4-, 5-, 6-tBu), 1,40 (s, 9H, tBu-Ester), 1,45 (s, 18H, tBu-Ester).

C₃₃H₅₄O₆ (546,8) Ber. C 72,49 H 9,95 Gef. C 72,2 H 9,79

4,5,6-Tri-tert-butyl-2,3-dicyanbicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien-1-carbonsäure-tert-butylester (6c): Zu der Lösung von 760 mg (2,37 mmol) **2** in 20 ml Pentan gibt man unter Rühren bei Raumtemp. 220 mg (2,9 mmol) **5c** in 5 ml Pentan (sofortige Entfärbung), dampft bei 30°C/15 Torr ein und bringt den öligen Rückstand aus wenig Ethanol bei –30°C zur Kristallisation. Ausb. 430 mg (46%) **6c** als farblose Kristalle vom Schmp. 101°C. — IR (KBr): 2220, 2210 (CN), 1720 (CO), 1605 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,22 (s, 18H, tBu), 1,27 (s, 9H, tBu), 1,51 (s, 9H, tBu-Ester).

C₂₅H₃₆N₂O₂ (396,6) Ber. C 75,72 H 9,15 N 7,06 Gef. C 75,6 H 9,09 N 6,8

4,5,6-Tri-tert-butyl-2,3-bis(trifluormethyl)bicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien-1-carbonsäure-tert-butylester (6d): Bei –70°C kondensiert man 440 mg (2,7 mmol) **5d** in ein Schlenkrohr ein, gibt anschließend 870 mg (2,7 mmol) **2** in 4 ml Dichlormethan zu, läßt auftauen und rührt weitere 2 h bei Raumtemp. (Entfärbung). Nach Eindampfen bei 30°C/15 Torr verbleibt ein gelbes Öl, das an 115 g Kieselgel (Säule: 120 × 1,9 cm) mit 300 ml Ether/Petrolether (30–75°C) (1:7) chromatographiert wird. Ausb. 700 mg (53%) **6d** als Öl, das in Pentan bei –30°C kristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 68°C. — IR (KBr): 1720 (CO), 1675 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,20, 1,23, 1,27 (jeweils s, 9H, 4-, 5-, 6-tBu), 1,47 (s, 9H, tBu-Ester). — ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = 105,3, 105,6 (jeweils q, ⁵J_{F,F} = 5 Hz, 3F, 2-, 3-CF₃).

C₂₅H₃₆F₆O₂ (482,5) Ber. C 62,23 H 7,52 Gef. C 62,0 H 7,40

3,4,5-Tri-tert-butylbicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien-1,2,6-tricarbonsäure-6-tert-butylester-1,2-dimethylester (8a): Die Lösung von 700 mg (1,5 mmol) **6a** in 3 ml Deuteriochloroform wird in einem NMR-Rohr (Ø 1 cm) 4 h bei Raumtemp. bestrahlt²⁵⁾ und das Photolyseprodukt an 110 g Kieselgel (Säule 120 × 1,9 cm) mit 500 ml Chloroform chromatographiert. Ausb.

455 mg (65%) **8a** als farblose Kristalle vom Schmp. 110°C. — IR (KBr): 1730, 1720, 1705 (CO), 1630, 1610 cm^{-1} (C=C). — UV (Hexan): λ_{max} (lg ϵ) = 238 nm (3.31). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.16 (s, 9H, *t*Bu), 1.32 (s, 18H, *t*Bu), 1.45 (s, 9H, *t*Bu-Ester), 3.69, 3.73 (jeweils s, 3H, OMe).

$\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_6$ (462.6) Ber. C 70.10 H 9.15 Gef. C 70.1 H 9.05

3,4,5-Tri-tert-butylbicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien-1,2,6-tricarbonsäure-tert-butylester (8b): Die Lösung von 415 mg (0.76 mmol) **6b** in 3 ml Deuteriochloroform wird in einem NMR-Rohr (\varnothing 1 cm) 8.5 h bei Raumtemp. bestrahlt²⁵⁾ und das Photolyseprodukt an 110 g Kieselgel (Säule: 120 \times 1.9 cm) mit 500 ml Chloroform chromatographiert. Nach 110 mg nicht isomerisiertem **6b** erhält man 300 mg (72%) **8b** als farblose Kristalle vom Schmp. 134°C. — IR (KBr): 1710–1695 (CO), 1635, 1600 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.22 (s, 9H, 4-*t*Bu), 1.31 (s, 18H, 3-, 5-*t*Bu), 1.45 (s, 9H, 1-*t*Bu-Ester), 1.50 (s, 18H, 2-, 6-*t*Bu-Ester).

$\text{C}_{33}\text{H}_{54}\text{O}_6$ (546.8) Ber. C 72.49 H 9.95 Gef. C 72.5 H 9.80

3,4,5-Tri-tert-butyl-1,2-dicyanbicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien-6-carbonsäure-tert-butylester (8c): Die Lösung von 320 mg (0.81 mmol) **6c** in 3 ml Deuteriochloroform wird in einem NMR-Rohr (\varnothing 1 cm) 10 h bei Raumtemp. bestrahlt²⁵⁾ und bei 30°C/15 Torr eingedampft. Ausb. 320 mg (100%) **8c** als farbloses Kristallpulver vom Schmp. 111°C. — IR (KBr): 2230, 2210 (CN), 1715 (CO), 1620 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.30 (s, 9H, *t*Bu), 1.33 (s, 18H, *t*Bu), 1.56 (s, 9H, *t*Bu-Ester).

$\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2$ (396.6) Ber. C 75.72 H 9.15 N 7.06 Gef. C 75.5 H 9.09 N 7.0

3,4,5-Tri-tert-butyl-1,2-bis(trifluormethyl)bicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien-6-carbonsäure-tert-butylester (8d): Die Lösung von 480 mg (1.0 mmol) **6d** in 40 ml Benzol wird 6 h bei Raumtemp. bestrahlt²⁵⁾, bei 30°C/15 Torr eingedampft und der ölige Rückstand aus wenig Pentan bei –30°C zur Kristallisation gebracht. Ausb. 440 mg (92%) **8d** als farblose Kristalle vom Schmp. 88°C. — IR (KBr): 1710 (CO), 1635 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.30 (s, 9H, *t*Bu), 1.37 (s, 18H, *t*Bu), 1.52 (s, 9H, *t*Bu-Ester). — $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): δ = 105.3, 106.8 (jeweils q, $^5J_{\text{F,F}}$ = 9 Hz, 3F, 1-, 2-CF₃).

$\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{F}_6\text{O}_2$ (482.5) Ber. C 62.23 H 7.52 Gef. C 62.0 H 7.47

Prismane 10

3,4,5-Tri-tert-butyltetracyclo[2.2.0.0^{2,6}.0^{3,5}]hexan-1,2,6-tricarbonsäure-6-tert-butylester-1,2-dimethylester (10a): Die Lösung von 180 mg (0.39 mmol) **8a** in 1 ml Deuteriochloroform wird in einem NMR-Rohr (\varnothing 0.5 cm) 24 h bei Raumtemp. bestrahlt²⁵⁾ und bei 30°C/15 Torr eingedampft. Ausb. 180 mg (100%) **10a** als farbloses Kristallpulver vom Schmp. 133°C. — IR (KBr): 1730, 1720, 1705 cm^{-1} (CO). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.25 (s, 18H, 3-, 4-*t*Bu), 1.26 (s, 9H, 5-*t*Bu), 1.41 (s, 9H, *t*Bu-Ester), 3.65 (s, 6H, OMe).

$\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_6$ (462.6) Ber. C 70.10 H 9.15 Gef. C 69.8 H 8.98

3,4,5-Tri-tert-butyltetracyclo[2.2.0.0^{2,6}.0^{3,5}]hexan-1,2,6-tricarbonsäure-tert-butylester (10b): Die Lösung von 102 mg (0.19 mmol) **8b** in 1 ml Deuteriochloroform wird in einem NMR-Rohr (\varnothing 0.5 cm) 49 h bei Raumtemp. bestrahlt²⁵⁾ und bei 30°C/15 Torr eingedampft. Ausb. 100 mg (98%) **10b** als farbloses Kristallpulver vom Schmp. 127°C. — IR (KBr): 1720–1710 cm^{-1} (CO). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.21 (s, 27H, 3-, 4-, 5-*t*Bu), 1.40 (s, 27H, 1-, 2-, 6-*t*Bu-Ester).

$\text{C}_{33}\text{H}_{54}\text{O}_6$ (546.8) Ber. C 72.49 H 9.95 Gef. C 72.2 H 9.79

3,4,5-Tri-tert-butyl-1,2-dicyantetracyclo[2.2.0.0^{2,6}.0^{3,5}]hexan-6-carbonsäure-tert-butylester (10c): Die Lösung von 650 mg (1.6 mmol) **8c** in 120 ml Chloroform wird 49 h bei Raumtemp. bestrahlt²⁵⁾, bei 30°C/15 Torr eingedampft und der Rückstand aus wenig Acetonitril bei

–20°C umkristallisiert. Ausb. 610 mg (94%) **10c** als farblose Kristalle vom Schmp. 143°C. — IR (KBr): 2228 (CN), 1725 cm⁻¹ (CO). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.28 (s, 18H, 3-, 4-*t*Bu), 1.29 (s, 9H, 5-*t*Bu), 1.48 (s, 9 H, *t*Bu-Ester).

C₂₅H₃₆N₂O₂ (396.6) Ber. C 75.72 H 9.15 N 7.06 Gef. C 75.3 H 9.07 N 7.0

3,4,5-Tri-*tert*-butyl-1,2-bis(trifluormethyl)tetracyclo[2.2.0.0^{2,6}.0^{3,5}]hexan-6-carbonsäure-*tert*-butylester (10d): Die Lösung von 920 mg (1.9 mmol) **8d** in 40 ml Benzol wird 3 d bei Raumtemp. bestrahlt²⁶⁾, bei 30°C/15 Torr eingedampft und der ölige Rückstand an 115 g Kieselgel (Säule: 120 × 1.9 cm) mit 400 ml Ether/Petrolether (30–75°C) (1:7) chromatographiert, wobei man nacheinander erhält:

a) 130 mg nicht isomerisiertes **8d** vom Schmp. 88°C. Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit authentischer Probe.

b) 350 mg (38%) **10d** als Öl, das in Pentan bei –30°C kristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 118°C. — IR (KBr): 1720 cm⁻¹ (CO). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.27 (s, 27H, 3-, 4-, 5-*t*Bu), 1.43 (s, 9H, *t*Bu-Ester). — ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = 106.8 (s, 6F, 1-, 2-CF₃).

C₂₅H₃₆F₆O₂ (482.5) Ber. C 62.23 H 7.52 Gef. C 62.4 H 7.51

Benzole 7, 12, 13

Thermische Isomerisierung von 10a: 2.10 g (4.5 mmol) **10a** werden in einem Schlenkrohr 42 h auf 130–140°C (Ölbadtemp.) erhitzt²⁵⁾, wobei 1.7 g gelbbraunes Öl entstehen. Chromatographie an 115 g Kieselgel (Säule: 120 × 1.9 cm) mit 1.7 l Chloroform liefert 490 mg (29%) **4,5,6-Tri-*tert*-butyl-1-(methoxycarbonyl)-2,3-benzoldicarbonsäureanhydrid (12a)** als Öl, das nach kurzem Stehenlassen völlig kristallisiert. Gelbgrüne Kristalle vom Schmp. 152°C. — IR (KBr): 1810, 1760, 1730 cm⁻¹ (CO). — UV (Hexan): λ_{max} (lg ε) = 256 (4.14), 312 nm (3.40). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.43, 1.50, 1.62 (jeweils s, 9H, *t*Bu), 3.95 (s, 3H, OMe). C₂₂H₃₀O₅ (374.5) Ber. C 70.56 H 8.07 Gef. C 70.2 H 8.04

Als 2. Fraktion erhält man 1.2 g gelbgrünes Öl, das erneut an 115 g Kieselgel (Säule 120 × 1.9 cm), jetzt mit 300 ml Ether/Hexan (1:1), chromatographiert wird, wobei man nacheinander erhält:

a) 620 mg (30%) **4,5,6-Tri-*tert*-butyl-1,2,3-benzoltricarbonsäure-1-*tert*-butylester-2,3-dimethylester (7a)** als Öl, das nach kurzem Stehenlassen völlig kristallisiert. Gelbgrüne Kristalle vom Schmp. 117°C. — IR (KBr): 1725, 1720, 1700 cm⁻¹ (CO). — UV (Hexan): λ_{max} (lg ε) = 255 (4.09), 297 nm (3.39). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.32, 1.42, 1.45, 1.50 (jeweils s, 9H, *t*Bu), 3.75, 3.77 (jeweils s, 3H, OMe).

C₂₇H₄₂O₆ (462.6) Ber. C 70.10 H 9.15 Gef. C 70.3 H 9.15

b) 430 mg (21%) **4,5,6-Tri-*tert*-butyl-1,2,3-benzoltricarbonsäure-2-*tert*-butylester-1,3-dimethylester (13a)** als Öl, das aus wenig Acetonitril bei –20°C kristallisiert. Gelbgrüne Kristalle vom Schmp. 146°C. — IR (KBr): 1743, 1725, 1710 cm⁻¹ (CO). — UV (Hexan): λ_{max} (lg ε) = 251 (4.15), 292 nm (3.55). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.33 (s, 9H, 5-*t*Bu), 1.43 (s, 18H, 4-, 6-*t*Bu), 1.47 (s, 9H, *t*Bu-Ester), 3.77 (s, 6H, OMe).

C₂₇H₄₂O₆ (462.6) Ber. C 70.10 H 9.15 Gef. C 70.1 H 9.07

4,5,6-Tri-*tert*-butyl-1,2,3-benzoltricarbonsäure-2,3-anhydrid (12b): 560 mg (1.0 mmol) **10b** werden in einem Schlenkrohr 40 h auf 140°C (Ölbadtemp.) erhitzt²⁵⁾, wobei 400 mg braunes Öl entstehen. Kugelrohrdestillation liefert 310 mg (84%) **12b** als gelbes Öl vom Sdp. 250°C (Ofentemp.)/5 · 10⁻² Torr, das nicht ganz analysenrein war. — IR (CCl₄): 3600–2200 (OH), 1810, 1750, 1690 cm⁻¹ (CO). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.43, 1.53, 1.57 (jeweils s, 9H, *t*Bu), 11.63 (s, 1H, CO₂H).

4,5,6-Tri-*tert*-butyl-1-cyan-2,3-benzoldicarbonensäureimid (**12c**): 440 mg (1.1 mmol) **10c** werden in einem Schlenkrohr 12 h auf 140 °C (Ölbadtemp.) erhitzt²⁵ und der gelbbraune, ölige Rückstand an 115 g Kieselgel (Säule: 120 × 1.9 cm) mit 500 ml Ether/Hexan (1:1) chromatographiert. Ausb. 330 mg (87%) **12c** als Öl, das nach kurzem Stehenlassen völlig kristallisiert. Gelbe Kristalle vom Schmp. 226 °C. — IR (KBr): 3200 (NH), 2220 (CN), 1775, 1705 cm⁻¹ (CO). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.41, 1.57, 1.67 (jeweils s, 9H, *t*Bu), 7.85 (s, breit, 1H, NH).

C₂₁H₂₈N₂O₂ (340.5) Ber. C 74.08 H 8.29 N 8.23 Gef. C 73.9 H 8.31 N 8.0

Thermische Umwandlung von 7a und 13a in 12a: Jeweils 100 mg **7a** bzw. **13a** werden in einem NMR-Rohr 4.5 bzw. 48 h auf 140 °C (Ölbadtemp.) erhitzt, wobei quantitativ **12a** entsteht. ¹H-NMR-Vergleich (CDCl₃) mit dem aus **10a** erhaltenen Produkt (Peakerhöhung).

Photochemische Umwandlung von 7a in 8a bzw. 10a: 100 mg **7a** in 0.3 ml Deuteriochloroform werden in einem NMR-Rohr 17 h bestrahlt, wobei quantitativ **10a** entsteht. Nach 8 h enthielt die Reaktionslösung hauptsächlich **8a**. ¹H-NMR-Vergleich mit den aus **6a** bei der Bestrahlung erhaltenen Produkten (Peakerhöhung).

Photochemische Umwandlung von 13a in 10a: 100 mg **13a** in 0.3 ml Deuteriochloroform werden in einem NMR-Rohr 8 h bestrahlt, wobei quantitativ **10a** entsteht. ¹H-NMR-Vergleich mit dem aus **8a** bei der Bestrahlung erhaltenen Produkt (Peakerhöhung). Die Zwischenstufe **11a** kann nicht ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Thermische Umwandlung von 8a in 7a: 100 mg **8a** werden in einem NMR-Rohr 30 min auf 140 °C (Ölbadtemp.) erhitzt, wobei quantitativ **7a** entsteht. ¹H-NMR-Vergleich (CDCl₃) mit dem aus **10a** erhaltenen Produkt (Peakerhöhung).

Thermische Umwandlung von 8c in 7c bzw. 12c: 20 mg **8c** werden in einem NMR-Rohr 30 min auf 140 °C (Ölbadtemp.) erhitzt, wobei quantitativ **7c** gebildet wird. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.35, 1.43, 1.60, 1.63 (jeweils s, 9H, 4-, 5-, 6-*t*Bu/*t*Bu-Ester). Nach Eindampfen und weiterem Erhitzen auf 140 °C (12 h) entsteht quantitativ **12c**. ¹H-NMR-Vergleich mit dem aus **10c** erhaltenen Produkt (Peakerhöhung).

¹) 9. Mitteil.: G. Michels, J. Fink, G. Maas und M. Regitz, Tetrahedron Lett. **26**, 3315 (1985).

²) E. E. van Tamelen und S. P. Pappas, J. Am. Chem. Soc. **84**, 3789 (1962).

³) E. E. van Tamelen und S. P. Pappas, J. Am. Chem. Soc. **85**, 3297 (1963).

⁴) K. E. Wilzbach, J. S. Ritscher und L. Kaplan, J. Am. Chem. Soc. **89**, 1031 (1967).

⁵) T. J. Katz und N. Acton, J. Am. Chem. Soc. **95**, 2738 (1973).

⁶) Übersichtsarbeiten: L. T. Scott und M. Jones, Chem. Rev. **72**, 181 (1972); D. Bryce-Smith und A. Gilbert, Tetrahedron **32**, 1309 (1976); A. H. Schmidt, Chem. Unserer Zeit **11**, 118 (1977); Y. Kobayashi und I. Kumadaki, Top. Current Chem. **123**, 103 (1984).

⁷) Ph. Eisenbarth und M. Regitz, Chem. Ber. **115**, 3796 (1982).

⁸) H. Kimling und A. Krebs, Angew. Chem. **84**, 952 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 932 (1972); A. Krebs, E. Franken und S. Müller, Tetrahedron Lett. **22**, 1675 (1981); s. auch E. Franken, Dissertation, Univ. Hamburg 1981.

⁹) S. Masamune, N. Nakamura, M. Suda und H. Ona, J. Am. Chem. Soc. **95**, 8481 (1973).

¹⁰) ^{10a}) G. Maier und K. A. Schneider, Angew. Chem. **92**, 1056 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 1022 (1980). — ^{10b}) 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.

- ¹¹⁾ Erhitzt man dagegen **6a** 15 h auf 250°C, so findet weitgehend unkontrollierte Zersetzung statt. Neben unverändertem **6a** konnten säulenchromatographisch nur geringe Mengen einer neuen, nicht identifizierten Verbindung sowie von **12a** isoliert werden (Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit dem aus **10a** erhaltenen Produkt).
- ¹²⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie, 1. Aufl., S. 38ff., Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- ¹³⁾ Mittlerweile sind auch entsprechende Dewarpyridin/Dewarpyridin-Umlagerungen bekannt geworden; die Edukte werden aus **2** und aktivierten Nitrilen erhalten: J. Fink und M. Regitz, Bull. Soc. Chim. Fr. **1985**, im Druck.
- ¹⁴⁾ Daß auch **6b** nur 2 Signale für die Esterreste besitzt, scheint darauf zu beruhen, daß zwei Resonanzen zufällig identisch sind.
- ¹⁵⁾ Wegen des langsamen Verlaufs wurde die Isomerisierungsreaktion vorzeitig abgebrochen.
- ¹⁶⁾ H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, 1. Aufl., S. 100, Thieme, Stuttgart 1984.
- ¹⁷⁾ S. z. B. Lit.⁶⁾ Dem bei der Isomerisierung von 1,2,4,5-Tetra-*tert*-butylbenzol formulierten Prisman kommt nur Zwischenstufencharakter zu: E. M. Arnett und J. M. Bollinger, Tetrahedron Lett. **1964**, 3803.
- ¹⁸⁾ K. E. Wilzbach und L. Kaplan, J. Am. Chem. Soc. **87**, 4004 (1965).
- ¹⁹⁾ D. M. Lemal und J. P. Lokensgard, J. Am. Chem. Soc. **88**, 5934 (1966).
- ²⁰⁾ W. Schäfer, R. Criegee, R. Askani und H. Grüner, Angew. Chem. **79**, 54 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 78 (1967).
- ²¹⁾ J. F. M. Oth, Angew. Chem. **80**, 633 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 646 (1968); Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **87**, 1185 (1968).
- ²²⁾ M. G. Barlow, R. N. Haszeldine und R. Hubbard, Chem. Commun. **1969**, 202, sowie J. Chem. Soc. C **1970**, 1232.
- ²³⁾ V. Jäger, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 5/2a, S. 677, Thieme, Stuttgart 1977.
- ²⁴⁾ Die Ausbeute bezieht sich auf **1**.
- ²⁵⁾ Das Fortschreiten der Reaktion wird ¹H-NMR-spektroskopisch kontrolliert; im Falle der Reaktion **6b**→**8b** war dies problematisch.
- ²⁶⁾ Wegen der langen Dauer wurde die Reaktion vorzeitig abgebrochen.

[103/85]