

Ein Cyclobutadien-carboxylat als Hetero-1,3-dien bei Diels-Alder-Reaktionen mit 2*H*-Azirinen

Manfred Regitz* und Gisbert Michels

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

Eingegangen am 13. Oktober 1989

Key Words: Cyclobutadiene / [4 + 2] Cycloaddition / 2*H*-Azirine / Bridgehead olefins

Antiaromatic Compounds, 26¹⁾. – A Cyclobutadienecarboxylate as a Hetero-1,3-diene in Diels-Alder Reactions with 2*H*-Azirines

The cyclobutadienecarboxylic ester **1** adds 2*H*-azirines (**2a–f**) to yield the oxazatricyclic compounds **4a–f**. Under thermolysis conditions cleavage of isobutylene and formation of tricyclic ketones occurs (**4a, c–e** → **7a–d**). The Dewar pyri-

done **11** arises from the photolysis of **7a**. The structures of compounds **4b** and **11** are confirmed by X-ray crystal structure analyses.

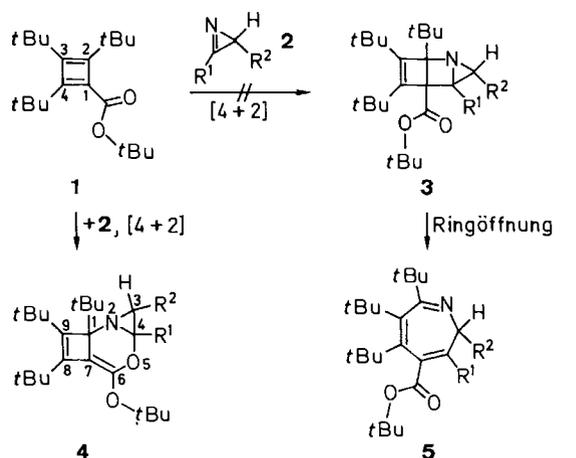
Tri-*tert*-butylcyclobutadien-carbonsäureester sind trotz sterisch aufwendiger Substituenten hochreaktive Partner in Diels-Alder-Reaktionen mit Doppelbindungssystemen²⁾. Andererseits weiß man, daß sich 2*H*-Azirine bereitwillig mit cyclischen 1,3-Dienen umsetzen, wobei teils Primäraddukte, teils Folgeprodukte isoliert werden können³⁾. Unter diesen Aspekten erwartet man eigentlich die Bildung tricyclischer Addukte wie **3** aus der Reaktion des Antiaromaten **1** mit den 2*H*-Azirinen **2**. Ringöffnungen zu Azepinen **5** und ggf. noch sigmatrope H-Verschiebungen könnten folgen. In diesem Sinne vollzieht sich denn auch die Umsetzung von **1** mit alkylsubstituierten 3*H*-Diazirinen, wenn auch der Primärschritt der Cycloaddition nicht in den sterisch günstigen Positionen C-1/C-2, sondern an C-3/C-4 erfolgt⁴⁾. Es überrascht schon – und dies ist unseres Wissens bisher unbekannt – daß die Carbonylgruppe von **1** in den Cycloadditionsprozeß mit 2*H*-Azirinen **2** einbezogen ist. Dies ist der Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit.

Cycloaddition der 2*H*-Azirine **2a–f** an **1**

Setzt man den Cyclobutadien-carbonsäureester **1** mit den 2*H*-Azirinen **2a–f** in Pentan, Ether oder Benzol bei Raumtemperatur um (nur die Reaktion **1** + **2a** startet man bei –78°C und läßt dann auftauen), so erhält man die 5-Oxa-2-azatricyclo[5.2.0.0^{2,4}]nona-6,8-diene **4a–f** als farblose Kristalle in Ausbeuten von 50–74%. Lediglich der Heterocyclo **4d** fällt als Öl an und läßt sich weder chromatographisch noch destillativ reinigen, ist aber spektroskopisch wohl charakterisiert. Auf den Ausnahmecharakter der Hetero-Diels-Alder-Reaktion wurde bereits verwiesen, er führt zwangsläufig zur Bildung der recht stabilen Brückenkopf-olefine.

Schon das Verschwinden der ursprünglichen Carbonylab-sorption von **1** in den IR-Spektren von **4a–f** ist ein deutlicher Beleg für die Teilnahme der Estergruppe am Reaktionsgeschehen. An ihre Stelle treten intensive Banden für die C-6/C-7-Doppelbindung bei $\tilde{\nu} = 1688–1698\text{ cm}^{-1}$; die

entsprechende Absorption in Methylencyclobutan wird mit 1678 cm^{-1} angegeben⁵⁾. Die ¹H-NMR-Spektren von **4a–f** entsprechen den Erwartungen, geben aber nur wenig Information über die Konstitution der Produkte. Einzig die relative Hochfeldabsorption von 3-H der Tricyclen **4a–c, e** und **f** ($\delta = 1.68–3.18$) deutet auf einen Aziridinring hin⁶⁾.



2-5	a	b	c	d	e	f
R ¹	Ph	C ₆ H ₄ Cl-(p)	Ph	<i>t</i> Bu	Ph	N(Me)Ph
R ²	H	H	Ph	H	CON(Me)Ph	Ph

Dies läßt sich mit Hilfe der ¹³C-NMR-Spektroskopie erhärten: C-3 erscheint im Bereich von $\delta = 26.3–47.7$ entweder als Dublett (**4c, e, f**) oder als doppeltes Dublett (**4a, b, d**) mit ¹J_{C,H}-Kopplungen von 161.8–176.0 Hz. Ihre Größe ist charakteristisch für Aziridine und spiegelt den vergrößerten s-Anteil der exocyclischen Orbitale wider. Als Referenz dient *N*-Methylaziridin mit entsprechenden Kopplungen von 161 und 171 Hz⁷⁾.

Tab. 1. ^{13}C -NMR-Daten von **4a–f** (δ -Werte, J in Hz)^{a)}

C-Atom (Kopplung)	4a	4b	4c	4d	4e	4f
C(CH ₃) ₃	26.2	29.2	29.6 ^{b)}	26.9	29.6 ^{b)}	29.6
	29.7	29.6	30.5	29.4	30.2	30.2
	30.6	30.4	31.5	29.6	31.7	30.6
	31.4	31.3		30.3		31.7
			31.2			
C(CH ₃) ₃	33.0 ^{b)}	32.8	32.9	32.6 ^{b)}	32.9	33.2 ^{b)}
	38.0	33.9	33.2	34.9	33.0	37.6
		37.8	38.1	36.8	37.6	
OC(CH ₃) ₃	79.4	79.7	79.7	78.8	79.3	80.3
C-1	80.2	81.5	80.0	80.3	80.2	81.8
C-3	34.3	34.2	43.9	26.3	42.6	47.7
($^1J_{\text{C,H}}$)	(164.0, 175.0)	(165.0, 176.0)	(162.9)	(161.8, 170.9)	(165.3)	(163.0)
C-4	88.7	87.5	92.6	95.5	92.0	101.0
C-6	139.6	138.9	139.3	140.0	138.1	139.7
C-7	106.6	106.7	105.8	106.5	107.8	108.6
C-8	152.4	152.5	152.6	152.5	152.3	152.5
C-9	156.1	156.0	156.0	155.5	155.9	157.0
Aromaten-C	126.2	127.3	126.3		127.5 ^{b)}	114.8
	128.0	128.6	127.6		127.8	119.0
	128.7	133.5	127.7		128.0	127.3
	140.5	138.7	127.9		128.3	128.0
			128.7 ^{b)}		130.0	128.7 ^{b)}
		135.4		135.2	136.9	
		136.8		143.6	145.8	
Weitere Signale					37.2 (NCH ₃) 166.2 (CO-Amid)	35.2 (NCH ₃)

^{a)} **4a** in C₆D₆; **4b–f** in CDCl₃. – ^{b)} Signal mit doppelter Intensität.

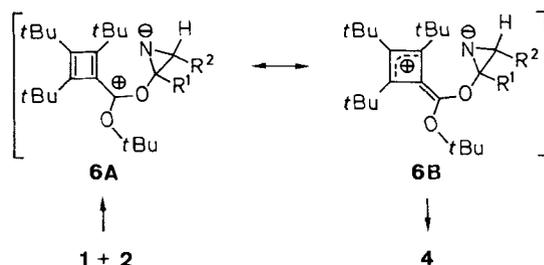
Tieffeldabsorptionen bei $\delta = 152.3–152.6$ und 155.5 bis 157.0 in den ^{13}C -NMR-Spektren von **4a–f** werden den *tert*-butylsubstituierten Kohlenstoffen C-8 und C-9 zugeordnet (Tab. 1); im protonengekoppelten Spektrum sind die Signale auf charakteristische Art und Weise verbreitert. Das Fehlen von Resonanzlinien bei noch tieferem Feld (Ausnahme ist **4e** mit der Carboxamidgruppe in 3-Position) macht erneut deutlich, daß die Produkte keine Ester-carbonylgruppen mehr enthalten. Durch Sauerstoffsubstitution bedingt ist die Brückenkopf-Doppelbindung elektronenreich, was vor allem die enorme Hochfeldverschiebung des C-7-Signals ($\delta = 105.8–108.6$) zur Folge hat; C-6 tritt erwartungsgemäß bei tieferem Feld in Resonanz ($\delta = 138.1–140.0$). Das Signal des Brückenkohlenstoffs C-1 liegt mit $\delta = 80.0–81.8$ bei etwas höherem Feld als das von 2-Azabicyclo[2.2.0]hex-5-enen⁸⁾. Nur die Dreiringkohlenstoffatome C-3 und C-4 weisen eine größere Streubreite auf (Tab. 1), was aber wohl substituentenbedingt ist. Die definitive Strukturabsicherung der Tricyclen erfolgte beispielhaft durch Kristallstrukturanalyse für **4b** und wird später beschrieben.

Reaktionsablauf

Daß 2*H*-Azirine – wie bereits eingangs erwähnt – so ganz anders mit dem Cyclobutadiencarbonsäureester **1** reagieren als 3*H*-Diazirine⁴⁾, mag auf der Polarisierung der

Dreiringdoppelbindung von **2** beruhen; sie wird z. B. durch Carbanionen am Kohlenstoff angegriffen⁹⁾.

Ein vergleichbarer nucleophiler Angriff des Carbonylsauerstoffs von **1** könnte der entscheidende Schritt einer nicht konzertierten Hetero-Diels-Alder-Reaktion sein. Die hieraus hervorgehende betainartige Zwischenstufe **6** ist zumindest bezüglich der positiven Ladung gut stabilisiert (**6A** ↔ **6B**). Der abschließende Ringschluß zu **4** ist dann zwangsläufig.



Kristallstrukturanalyse von **4b**

In der Elementarzelle befinden sich zwei unabhängige Moleküle, von denen das eine in der ORTEP-Zeichnung in Abb. 1 wiedergegeben ist. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die bei der Diskussion der Bindungsverhältnisse aufgeführten Abstände und Winkel entsprechen Mittelwerten der Daten beider unabhängiger Moleküle.

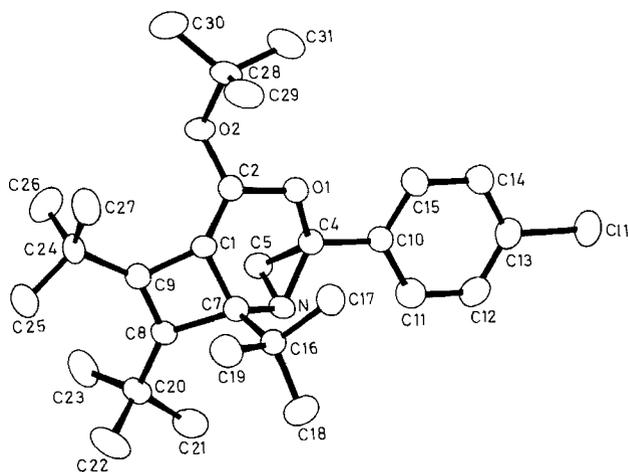


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung von Molekül 1 der Verbindung **4b**. Die Schwingungselipsoide entsprechen einer 30proz. Wahrscheinlichkeit

Aus Abb. 1 erkennt man leicht, daß der Tricyclus *syn*-konfiguriert ist, d. h. daß Cyclobuten- und Aziridinring einander zugewandt sind. Ferner erfolgt die eindeutige Festlegung der Regiochemie des Cycloadditionsprozesses. Die Substituenten R¹ stehen somit zwangsläufig *exo*-ständig; die gleiche Anordnung sollte aus allgemeinen sterischen Gründen auch für R² in **4c**, **e** und **f** zutreffen.

Mit $1.486(5)$ Å liegt der C/C-Bindungsabstand im Aziridinring im erwarteten Bereich^{10,11)}; auch die C/N-Abstände

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Moleküle 1 und 2 von **4b**

Molekül 1					
Bindungslängen					
O1-C2	1.390(5)	N-C5	1.481(4)	C1-C9	1.480(6)
O1-C4	1.428(4)	N-C7	1.480(5)	C4-C5	1.489(5)
N-C4	1.459(5)	C1-C2	1.318(5)	C7-C8	1.557(6)
		C1-C7	1.517(5)	C8-C9	1.361(5)
Bindungswinkel					
C2-O1-C4	114.3(3)	C7-C1-C9	89.9(3)	N-C5-C4	58.8(2)
C4-N-C5	60.9(2)	O1-C2-O2	113.5(3)	N-C7-C1	113.9(3)
C4-N-C7	113.8(3)	O1-C2-C1	118.6(3)	N-C7-C8	118.3(3)
C5-N-C7	115.1(3)	O1-C4-N	120.3(3)	C1-C7-C8	83.4(3)
C2-C1-C7	121.1(4)	O1-C4-C5	119.3(3)	C7-C8-C9	92.9(3)
C2-C1-C9	138.9(3)	N-C4-C5	60.3(2)	C1-C9-C8	92.0(3)
Molekül 2					
Bindungslängen					
O1-C2	1.389(4)	N-C5	1.481(5)	C1-C9	1.481(5)
O1-C4	1.425(4)	N-C7	1.480(5)	C4-C5	1.482(5)
N-C4	1.463(5)	C1-C2	1.320(6)	C7-C8	1.561(5)
		C1-C7	1.520(5)	C8-C9	1.354(5)
Bindungswinkel					
C2-O1-C4	114.9(3)	C7-C1-C9	89.9(3)	N-C5-C4	59.2(2)
C4-N-C5	60.5(2)	O1-C2-O2	114.9(3)	N-C7-C1	113.1(3)
C4-N-C7	114.8(3)	O1-C2-C1	118.1(3)	N-C7-C8	118.1(3)
C5-N-C7	116.1(2)	O1-C4-N	119.7(3)	C1-C7-C8	83.0(2)
C2-C1-C7	121.8(3)	O1-C4-C5	118.3(3)	C7-C8-C9	93.1(3)
C2-C1-C9	136.9(3)	N-C4-C5	60.4(2)	C1-C9-C8	92.0(3)

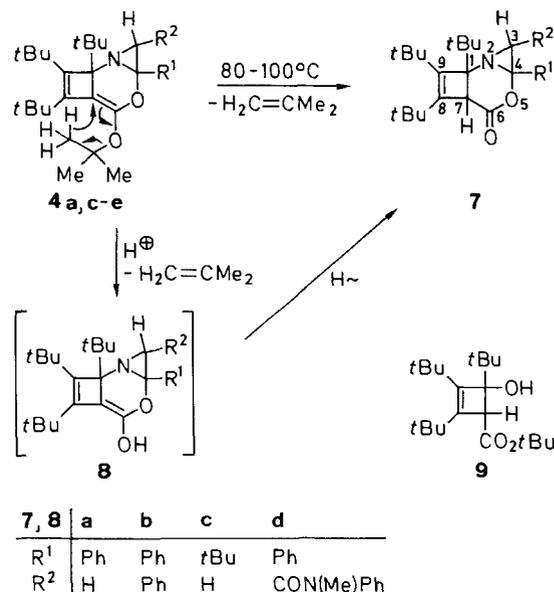
[C4-N 1.461(5), C5-N 1.481(4) Å] weisen keine Besonderheiten auf. Interessanterweise sind die O/C-Abstände an der Brückenkopf-Doppelbindung [O1-C2 1.390(5), O2-C2 1.352(4) Å] gegenüber dem Durchschnittswert (1.43 ± 0.01 Å) markant verkürzt, was partiellen Doppelbindungscharakter anzeigt. Er ist auf den Donorcharakter der Heteroatome zurückzuführen und wirkt sich auch auf die ¹³C-NMR-Signale der olefinischen Kohlenstoffe aus (s. dort). Der O1-C4-Abstand dagegen [1.427(4) Å] stimmt im Rahmen der Fehlertoleranz mit dem Durchschnittswert überein. Mit 1.319(5) Å ist die Brückenkopf-Doppelbindung wesentlich kürzer als diejenige im Cyclobutenring [1.358(5) Å].

Die Geometrie des Cyclobutenringes wird wesentlich durch zwei Effekte bestimmt. Einerseits ist der Einfachbindungsabstand C1-C9 mit 1.481(6) Å leicht verkürzt, was auf die Nachbarschaft zweier C/C-Doppelbindungen (Torsionswinkel C2-C1-C9-C8 130°) zurückzuführen ist. Andererseits ist die C7-C8-Bindung mit 1.559(6) Å leicht aufgeweitet, was dem Einfluß der beiden *tert*-Butylsubstituenten zuzuschreiben ist. Hieraus resultiert ein verzerrter Vierring mit einem Faltungswinkel von 14.6° entlang der Achse C7/C9.

Thermolyse von **4a, c-e**; Hydrolyse von **4c**

Die an sich für Brückenkopf-Olefine erwartete thermische Instabilität kommt bei Verbindungen vom Typ **4** erst beim längeren Erhitzen zum Ausdruck. So erhält man aus **4a, c** und **d** bei 80°C in Benzol nach 7 bis 12 Tagen die tricyclischen Ketone **7a-c** (59–98%); **4e** liefert schon nach 20 Stunden, allerdings in Toluol, bei 100°C das analoge Produkt **7d** (88%). Alle Thermolysen **4** → **7** sind mit Isobuten-Abspaltung verbunden, wie etwa die Elementaranalysen der

neuen Produkte anzeigen oder auch aus dem Verschwinden eines *t*Bu-Signals in deren ¹H-NMR-Spektren geschlossen werden kann. Die Interpretation als Retro-En-Reaktion im Sinne der Pfeile (Formel **4**) liegt auf der Hand; sie ist für vergleichbare Vinylether bekannt¹²⁾. So erhält man aus Isopropylvinylether, allerdings erst bei 500°C, Propylen und Acetaldehyd. Daß sich die Umwandlung **4** → **7** schon unter wesentlich moderateren Bedingungen vollzieht, ist vermutlich der Ringspannung der Brückenkopf-Olefine zu verdanken.



Erstes Indiz für die Konstitution der Thermolyseprodukte ist das Auftreten von Carbonylfrequenzen ($\tilde{\nu} = 1720-1735 \text{ cm}^{-1}$) in den IR-Spektren von **7a-d**. Ein in den Edukten **4** nicht vorhandenes Wasserstoffatom bei $\delta = 3.17-3.27$ (7-H), das bei der Retro-En-Reaktion vom *tert*-Butoxyrest auf das Gerüst übertragen wurde, rundet das Bild ab. Die relative Tieffeldlage seines Signals ist im Einklang mit der Nachbarschaft zur Carbonylgruppe (Tab. 3).

Vergleicht man die ¹³C-NMR-Datensätze der Brückenkopf-Olefine **4a-f** mit denen der Thermolyseprodukte **7a-d** (s. Tab. 1 und 3), so stellt man – vom Ort des Reaktionsgeschehens selbst abgesehen – Ähnlichkeiten fest, die auch die Tricyclenstruktur der letzteren als gesichert erscheinen lassen. Daß der Aziridinring die Thermolyse überlebt hat, geht eindeutig aus der Absorption von C-3 ($\delta = 34.9-52.6$, Tieffeldverschiebung von etwa 8 ppm relativ zu **4**) mit der für solche Dreiringe charakteristischen ¹J_{C,H}-Kopplung von 162.7–177.4 Hz⁷⁾ hervor. Die Resonanzlinien von C-4 ($\delta = 79.3-84.9$) sowie von C-1 ($\delta = 71.8-73.3$) sind im Vergleich zu den Brückenkopf-Olefinen um etwa 8–9 ppm zu höherem Feld verschoben. Noch weniger signifikant sind die Veränderungen in den chemischen Verschiebungen der sp²-Kohlenstoffatome C-8 und C-9 ($\delta = 150.1-151.1$ und 153.2–154.0). Konstitutionsbeweisende Abweichungen, die unmittelbar das Thermolysegeschehen **4** → **7** anzeigen, treten bei C-6 und C-7 auf. Letzteres erscheint jetzt als Dublett bei $\delta = 39.6-40.6$ mit einer

Tab. 3. ^{13}C -NMR-Daten von **7a–d** (CDCl_3 , δ -Werte, J in Hz)

C-Atom (Kopplung)	7a	7b	7c	7d
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	27.2 30.5 30.9	27.8 30.5 31.5	25.5 27.3 30.0 30.5	27.1 29.7 31.2
$\text{C}(\text{CH}_3)_2$	32.6 34.1 37.7	32.5 34.5 37.9	31.9 33.8 34.8 37.4	31.8 33.9 37.0
C-1	72.4	73.3	71.8	72.6
C-3	41.9	52.6	34.9	50.3
$(^1J_{\text{C,H}})$	(163.2, 177.4)	(162.7)	(163.9, 175.9)	(165.8)
C-4	79.3	84.3	84.9	81.4
C-6	170.3	170.3	170.8	168.9
$(^2J_{\text{C,H}})$	(6.3)	(5.7)	(4.9)	(5.6)
C-7	39.9	40.6	39.7	39.6
$(^1J_{\text{C,H}})$	(138.7)	(139.2)	(140.4)	(139.3)
C-8/	150.7	151.1	150.1	150.7
C-9	153.4	154.0	153.2	153.2
Aromaten-C	125.6 128.3 128.6 137.9	127.3, 127.6, 128.0 ^{a)} , 128.3, 128.6, 133.5, 135.3	126.9, 127.6, 127.8 ^{a)} , 128.7, 129.7, 133.2, 142.6	126.9, 127.6, 127.8 ^{a)} , 128.7, 129.7, 133.2, 142.6
Weitere Signale			36.9 (NCH_3) 163.8 (CO-Amid)	

^{a)} Signal mit doppelter Intensität.

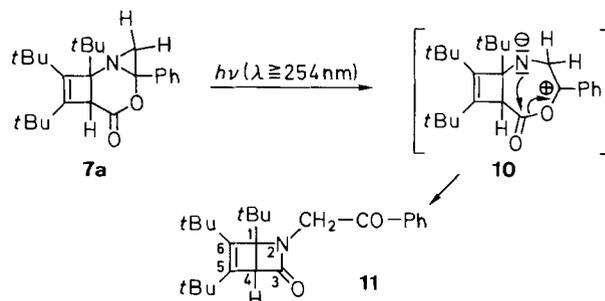
$^1J_{\text{C,H}}$ -Kopplung von 138.7–140.4 Hz. Der Carbonylkohlenstoff tritt bei üblichem Feld in Resonanz ($\delta = 168.9–170.8$), sein Signal ist durch 7-H mit 4.9–6.3 Hz aufgespalten (Tab. 3). Die Annahme, daß die Tricyclen **7a–d** ebenso wie **4a–f** (s. die Kristallstrukturanalyse für **4b**) *syn*-konfiguriert sind, ist berechtigt; die doch recht moderaten Thermolysebedingungen geben keinen Anlaß für Veränderungen.

Die Umwandlung **4** \rightarrow **7** läßt sich, wie für **4c** gezeigt wurde, im Prinzip auch säurekatalysiert ausführen, ist aber weniger selektiv als die Thermolyse. Bei Behandlung mit Trifluoressigsäure in Ether entsteht ein Gemisch aus **7b** und **9**, aus dem nur das tricyclische Keton abgetrennt werden konnte. Die Identifizierung des Cyclobutenderivates **9** erfolgt eindeutig durch ^1H -NMR-Vergleich mit einem unabhängig durch Wasseranlagerung an das Cyclobutadien **1** erhaltenen Produkt. Weitere Hydrolysefragmente konnten nicht erhalten werden. Man muß wohl davon ausgehen, daß die Hauptreaktion **4c** \rightarrow **7b** über die Enol-Zwischenstufe **8b** abläuft, die rasch ketisiert.

Photochemische Isomerisierung **7a** \rightarrow **11**

Es ist hinlänglich bekannt, daß sich *1H*-Azirine unter Photolysebedingungen zu Nitrilyliden ringöffnen lassen, die man dann durch Abfangreaktionen mit Mehrfachbindungssystemen in der Synthese von Fünfringheterocyclen nutzen kann¹³. So lag es nahe, auch für Tricyclen mit Aziridinein-

heit wie **7** das photochemische Verhalten zu untersuchen und intramolekulare Stabilisierungswege primär gebildeter 1,3-Dipole zu studieren. Hierbei zeigten **7b** und **c** nur langsame Veränderungen, die bei mehrtägiger Photolyse mit einer unspezifischen Zersetzung der Edukte endeten (Chloroform, 10°C , $\lambda \geq 254\text{ nm}$); **7a** dagegen liefert unter den gleichen Bedingungen und in befriedigender Ausbeute das Dewarpyridon-Isomer **11**. Bicyclen dieses Typs sind u. a. durch elektrozyclische Reaktion mit Pyridonen¹⁴, durch Reaktion von Aluminiumhalogenid-Cyclobutadienkomplexen mit Isocyanaten¹⁵ oder durch Cycloaddition der gleichen Heterocumulene an den Antiaromaten **1**¹⁶ zugänglich.



Bereits durch ^1H -NMR-Spektroskopie ist nachweisbar, daß das Photoisomer von **7a** keinen Aziridinring mehr besitzt, da die Methylenprotonen weit tieffeldverschoben bei $\delta = 4.38$ und 4.83 als AB-System (prochirale Gruppe) mit $^2J_{\text{H,H}} = 17.85\text{ Hz}$ erscheinen. Die große Kopplung schließt eine Wasserstoffwanderung bei der Photolyse aus. Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum läßt sich indirekt die Aziridinringöffnung belegen: Sowohl die Tieffeldverschiebung ($\delta = 50.7$) als auch die nun nur noch 135.8 Hz betragende $^1J_{\text{C,H}}$ -Kopplung des als Tripletts erscheinenden Methylenkohlenstoffs sind nicht mehr mit Aziridinstrukturen (vgl. mit **4** und **7**) in Einklang zu bringen. Dagegen muß man davon ausgehen, daß der Cyclobutenteil des Edukts unverändert im Produkt vorhanden ist (vgl. die entsprechenden Kohlenstoffsignale von **7a** und **11**). Schließlich läßt auch das Auftreten von zwei Resonanzlinien für Carbonylkohlenstoffe bei $\delta = 172.7$ und 194.0 auf eine durchgreifende Gerüstumlagerung schließen, von der nur die Vierringeinheit ausgenommen ist. Endgültige Klarheit über **11** verschafft erst die unten abgehandelte Kristallstrukturanalyse.

Bei Kenntnis gesicherter Strukturen von **7a** und **11** muß man die photochemische Spaltung der N/C-4-Bindung als Primärschritt der Isomerisierung annehmen (\rightarrow **10**, ggf. auch radikalischer Bindungsbruch). Dies entspricht nicht der normalen, eingangs erwähnten Aziridinspaltung zu Nitrilylid-Dipolen, ist aber auch grundsätzlich bekannt¹⁷. Weiterreaktion (**10** \rightarrow **11**) im Sinn der Pfeile erklärt die Produktbildung.

Kristallstrukturanalyse von **11**

Die bicyclische Struktur von **11** ist aus der RSPLOT-Zeichnung des Moleküls (Abb. 2) zu erkennen. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tab. 4 zusammengestellt.

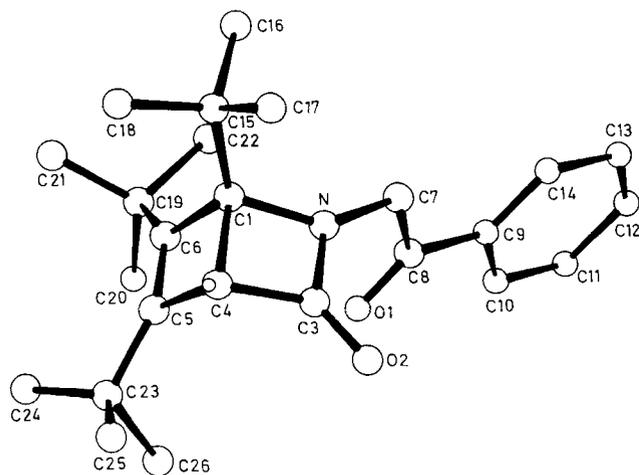


Abb. 2. RSPLOT-Zeichnung von 11

Tab. 4. Ausgewählte Bindungslängen [°Å] und -winkel [°] von 11

Bindungslängen					
O1-C8	1.208(7)	N-C7	1.431(7)	C4-C5	1.472(8)
O2-C3	1.206(7)	C1-C4	1.541(8)	C5-C6	1.344(8)
N-C1	1.494(6)	C1-C6	1.542(7)	C7-C8	1.546(8)
N-C3	1.359(7)	C3-C4	1.501(9)	C8-C9	1.468(8)
Bindungswinkel					
C1-N-C3	95.1(4)	O2-C3-N	130.2(6)	C4-C5-C6	90.0(5)
C1-N-C7	135.9(5)	O2-C3-C4	137.8(6)	C1-C6-C5	93.3(5)
C3-N-C7	127.6(5)	N-C3-C4	91.9(5)	N-C7-C8	112.5(5)
N-C1-C4	85.4(4)	C1-C4-C3	87.6(4)	O1-C8-C7	119.5(5)
N-C1-C6	114.5(4)	C1-C4-C5	88.5(5)	O1-C8-C9	123.5(6)
C4-C1-C6	83.9(4)	C3-C4-C5	118.5(5)	C7-C8-C9	117.0(5)

Die Tatsache, daß der β -Lactamring von **11** völlig eben ist, steht im Einklang mit Literaturerkenntnissen^{18,19}, dagegen ist bei anderen β -Lactamen keine Abweichung des Stickstoffs von der Ebene seiner unmittelbaren Nachbarn (hier beträgt der Abstand N zur Ebene C1-C3-C7 0.097 Å) gefunden worden. Der Cyclobutenring ist nahezu planar, die größte Abweichung von der Planarität beträgt 0.024 Å für C5. Bindungsabstände und Bindungswinkel im β -Lactamring harmonisieren im wesentlichen mit Literaturwerten. Nur der Abstand C3-C4 [1.501(9) Å] ist etwas kürzer als der Durchschnittswert (1.524 Å)¹⁸, während der N-C1-Abstand mit 1.494(6) Å deutlich länger als der Durchschnittswert von 1.45 Å^{18,19} ausfällt. Auffallend verkürzt ist die C4-C5-Bindung [1.472(8) Å] im Cyclobutenring, wenn man 1.53 ± 0.01 Å²⁰ als Vergleichswert für eine C(sp²)-C(sp³)-Bindung zugrunde legt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für großzügige Unterstützung. — G. M. dankt der Landesregierung von Rheinland-Pfalz für ein Graduiertenstipendium. — Frau M. Alester hat uns mit der Durchführung der Elementaranalysen unterstützt.

Experimenteller Teil

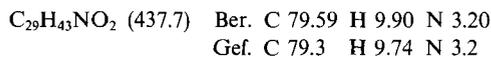
Schmelzpunkte (unkorrigiert): Kupferblock (Aufheizrate 3°C/min). — Elementaranalysen: Perkin-Elmer-Analyser 240. — IR: Perkin-Elmer 710 B. — ¹H-NMR: Varian EM 390, Bruker WP 200

(Tetramethylsilan als interner Standard). — ¹³C-NMR: Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als interner Standard). — Säulenchromatographie: Kieselgel der Firma Macherey und Nagel (0.063–0.2 mm). — Flash-Chromatographie²¹: Kieselgel der Firma ICN-Bio-medicals (32–63 µm), Arbeitsdruck 0.4–0.7 bar; die Trennungen wurden an DC-Fertigfolien Polygram Sil G/UV₂₅₄ mit den für die Chromatographie verwendeten Fließmitteln kontrolliert. — Präparative Schichtchromatographie: Kieselgel 60 PF 254 für die PSC auf Platten 40 × 20 cm, Schichtdicke 2.5 mm. — Photolyse: Quecksilberniederdrucklampe Hanau TNN 15/32, 15 W; Bestrahlungsapparat nach Schenk²². — Die Umsetzungen des Cyclobutadiens **1** wurden unter Argon im Schlenk-Rohr ausgeführt; die Reaktionsgefäße wurden zuvor evakuiert, ausgeheizt und mit Argon belüftet. — Die Lösungsmittel waren wasserfrei und unter Argon destilliert sowie aufbewahrt; der Petroether hatte einen Siedebereich von 30–75°C.

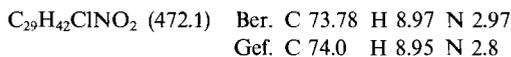
Ausgangsverbindungen: Cyclobutadien **1**²³; 2H-Azirine: **2a**²⁴, **2b**²⁴, **2c**²⁵, **2d**²⁶, **2e**²⁷, **2f**²⁸.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Tricyclen **4a–f**: Zu einer Lösung von **1** gibt man tropfenweise (bzw. portionsweise) die äquimolare Menge 2H-Azirin **2**. Man rührt, bis sich die braune Reaktionslösung entfärbt hat und dampft bei 20°C/0.01 mbar ein.

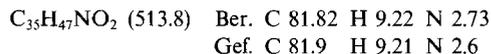
6-tert-Butoxy-1,8,9-tri-tert-butyl-4-phenyl-5-oxa-2-azatricyclo[5.2.0.0^{2,4}]nona-6,8-dien (**4a**): 0.71 g (2.22 mmol) **1**, 0.26 g (2.22 mmol) **2a**, 10 ml Pentan. Reaktionstemp. –78°C; Entfärbung während des Auftauens auf 20°C. Aus 3 ml Pentan (–30°C) erhält man 0.72 g (74%) **4a** als farblose Kristalle vom Schmp. 117°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1698 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.06, 1.24, 1.27, 1.43 (jeweils s, 9H, tBu), 1.68, 2.00 (jeweils s, 1H, 3-H), 7.08–7.67 (m, 5H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR s. Tab. 1.



6-tert-Butoxy-1,8,9-tri-tert-butyl-4-(4-chlorphenyl)-5-oxa-2-azatricyclo[5.2.0.0^{2,4}]nona-6,8-dien (**4b**): 0.64 g (2.00 mmol) **1**, 0.30 g (2.00 mmol) **2b**, 3 ml Pentan. Reaktionstemp. 20°C, Reaktionsdauer 0.5 min. Aus 2 ml Ether (–30°C) erhält man nach mehreren Wochen 0.47 g (50%) **4b** als farblose Kristalle vom Zers.-P. 141°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1695 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.05, 1.25, 1.27, 1.43 (jeweils s, 9H, tBu), 1.68, 2.03 (jeweils s, 1H, 3-H), 7.26, 7.50 (jeweils d, ³J_{H,H} = 9.0 Hz, 2H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR s. Tab. 1.



6-tert-Butoxy-1,8,9-tri-tert-butyl-3,4-diphenyl-5-oxa-2-azatricyclo[5.2.0.0^{2,4}]nona-6,8-dien (**4c**): 0.74 g (2.31 mmol) **1**, 0.42 g (2.31 mmol) **2c**, 3 ml Pentan. Reaktionstemp. 20°C, Reaktionsdauer 5 min. **4c** fällt aus der Reaktionslösung aus; zur Vervollständigung wird noch auf –30°C abgekühlt. Man erhält 0.73 g (62%) **4c** als farblose Kristalle vom Zers.-P. 150°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1695 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.12, 1.26, 1.31, 1.50 (jeweils s, 9H, tBu), 3.18 (s, 1H, 3-H), 6.85–7.62 (m, 10H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR s. Tab. 1.



6-tert-Butoxy-1,4,8,9-tetra-tert-butyl-5-oxa-2-azatricyclo[5.2.0.0^{2,4}]nona-6,8-dien (**4d**): 1.23 g (3.84 mmol) **1**, 0.37 g (3.84 mmol) **2d**, 5 ml Pentan. Reaktionstemp. 20°C, Reaktionsdauer 5 min. Das gelbe Rohöl läßt sich weder durch Kristallisation noch durch Destillation oder Säulenchromatographie aufarbeiten. Es enthält ca. 95% **4d** (¹H-NMR-spektroskopisch). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1688 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.01, 1.11, 1.35 (je-

weils s, 9H, *t*Bu), 1.20 (s, 18H, 2 × *t*Bu), die Signale der CH₂-Gruppe können nicht lokalisiert werden. — ¹³C-NMR s. Tab. 1.

C₂₇H₄₇NO₂ (417.7) Ber. C 77.64 H 11.34 N 3.35
(Rohöl) Gef. C 77.0 H 11.28 N 2.9

6-*tert*-Butoxy-1,8,9-tri-*tert*-butyl-*N*-methyl-*N*,4-diphenyl-5-oxa-2-azatricyclo[5.2.0.0^{2,4}]nona-6,8-dien-3-carboxamid (**4e**): 0.55 g (1.72 mmol) **1**, 0.43 g (1.72 mmol) **2e**, 8 ml Ether. Reaktionstemp. 20°C, Reaktionsdauer 1 h. Aus 5 ml Petrolether (−30°C) erhält man 0.66 g (67%) **4e** als farblose Nadeln vom Zers.-P. 150°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1692 (C=C), 1668 cm^{−1} (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.06 (s, 18H, 2 × *t*Bu), 1.24, 1.30 (jeweils s, 9H, *t*Bu), 2.53 (s, 1H, 3-H), 3.06 (s, 3H, NCH₃), 6.93–7.83 (m, 10H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR s. Tab. 1.

C₃₇H₅₀N₂O₃ (570.8) Ber. C 77.85 H 8.83 N 4.91
Gef. C 77.2 H 9.23 N 4.5

6-*tert*-Butoxy-1,8,9-tri-*tert*-butyl-4-(*N*-methylanilino)-3-phenyl-5-oxa-2-azatricyclo[5.2.0.0^{2,4}]nona-6,8-dien (**4f**): 0.64 g (2.00 mmol) **1**, 0.36 g (1.60 mmol) **2f**, 3 ml Benzol. Reaktionstemp. 20°C, Reaktionsdauer 1 h. Umkristallisieren aus 10 ml Pentan liefert 0.45 g (52%, bezogen auf **2f**) **4f** als weißes Pulver vom Schmp. 155°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1690 cm^{−1} (C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.04 (s, 9H, *t*Bu), 1.29 (s, 27H, 3 × *t*Bu), 3.14 (s, 1H, 3-H), 3.28 (s, 3H, NCH₃), 6.50–7.37 (m, 10H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR s. Tab. 1.

C₃₆H₅₀N₂O₂ (542.8) Ber. C 79.66 H 9.28 N 5.16
Gef. C 79.6 H 9.20 N 5.0

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Oxotricyclen **7a–d**: Die Lösung von **4** in Benzol oder Toluol wird auf 80–100°C erhitzt, das Reaktionsgemisch bei 30°C/20 mbar eingedampft und der Rückstand durch Kristallisation oder Chromatographie gereinigt. Die Thermolysen werden ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt.

1,8,9-Tri-*tert*-butyl-4-phenyl-5-oxa-2-azatricyclo[5.2.0.0^{2,4}]non-8-en-6-on (**7a**): 0.35 g (0.80 mmol) **4a**, 10 ml Benzol. Reaktionstemp. 80°C, Reaktionsdauer 7 d. Kristallisation des Rohöls aus 1 ml Pentan (−30°C) liefert 0.30 g (98%) **7a** als farblose Kristalle vom Schmp. 94–95°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1735 cm^{−1} (C=O). — UV (Pentan): λ_{max} (lg ϵ) = 265 nm (Schulter, 2.01), 266 (2.29), 260 (2.43), 254 (2.43). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.04 (s, 9H, *t*Bu), 1.32 (s, 18H, 2 × *t*Bu), 2.06, 2.15 (jeweils s, 1H, 3-H), 3.27 (s, 1H, 7-H), 7.27–7.67 (m, 5H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR s. Tab. 3.

C₂₅H₃₅NO₂ (381.6) Ber. C 78.70 H 9.25 N 3.67
Gef. C 78.8 H 9.23 N 3.6

1,8,9-Tri-*tert*-butyl-3,4-diphenyl-5-oxa-2-azatricyclo[5.2.0.0^{2,4}]non-8-en-6-on (**7b**): 0.51 g (1.00 mmol) **4c**, 20 ml Benzol. Reaktionstemp. 80°C, Reaktionsdauer 12 d. Aus 3 ml Ether (−30°C) erhält man 0.27 g (59%) **7b** als farblose Kristalle vom Schmp. 184°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1735 cm^{−1} (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.10, 1.25, 1.35 (jeweils s, 9H, *t*Bu), 3.27 (s, 1H, 7-H), 3.37 (s, 1H, 3-H), 6.97–7.33 (m, 8H, Aromaten-H), 7.53–7.70 (m, 2H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR s. Tab. 3.

C₃₁H₃₉NO₂ (457.7) Ber. C 81.36 H 8.59 N 3.06
Gef. C 81.3 H 8.52 N 3.0

1,4,8,9-Tetra-*tert*-butyl-5-oxa-2-azatricyclo[5.2.0.0^{2,4}]non-8-en-6-on (**7c**): 1.27 g (3.04 mmol) **4d** (Rohöl), 6 ml Benzol. Reaktionstemp. 80°C, Reaktionsdauer 8 d. Reinigung des Rohöls durch Flash-Chromatographie (Säule 21 × 3.6 cm, 80 g Kieselgel, 500 ml Petrolether/Ether 20:1) liefert 0.77 g (70%) **7c** als farblose Kristalle vom Schmp. 86°C (aus Petrolether bei −30°C). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1720 cm^{−1} (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.02, 1.10, 1.26, 1.28

(jeweils s, 9H, *t*Bu), 1.60, 2.00 (jeweils s, 1H, 3-H), 3.17 (s, 1H, 7-H). — ¹³C-NMR s. Tab. 3.

C₂₃H₃₉NO₂ (361.6) Ber. C 76.40 H 10.87 N 3.87
Gef. C 76.6 H 10.75 N 3.7

1,8,9-Tri-*tert*-butyl-*N*-methyl-6-oxo-*N*,4-diphenyl-5-oxa-2-azatricyclo[5.2.0.0^{2,4}]non-8-en-3-carboxamid (**7d**): 0.67 g (1.17 mmol) **4e**, 4 ml Toluol. Reaktionstemp. 100°C, Reaktionsdauer 20 h. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (Säule 30 × 2.5 cm, 60 g Kieselgel, 300 ml Petrolether/Ether 2:1) gereinigt, wobei man 0.53 g (88%) **7d** als farblose Nadeln vom Schmp. 161°C erhält. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1734 (C=O-Lacton), 1671 cm^{−1} (C=O-Amid). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.07, 1.09, 1.19 (jeweils s, 9H, *t*Bu), 2.59 (s, 1H, 3-H), 3.13 (s, 3H, NCH₃), 3.18 (s, 1H, 7-H), 6.83–7.90 (m, 10H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR s. Tab. 3.

C₃₃H₄₂N₂O₃ (514.7) Ber. C 77.01 H 8.22 N 5.44
Gef. C 77.1 H 8.37 N 5.3

Hydrolyse von **4c**: Die Lösung von 0.51 g (1.00 mmol) **4c** in 10 ml Ether wird mit 77 μ l (1.00 mmol) Trifluoressigsäure versetzt. Nach wäßriger Aufarbeitung erhält man ein zähes Öl, das an 105 g Kieselgel (Säule 110 × 1.8 cm, 300 ml Petrolether/Ether 1:1) chromatographiert wird. Man erhält 0.45 g farbloses Öl, das **7b** und **9** im Verhältnis 60:40 enthält (¹H-NMR-spektroskopisch). Aus 2 ml Petrolether kristallisieren bei −30°C 0.22 g (48%) **7b** als farblose Kristalle vom Schmp. 182°C. Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit einer durch Thermolyse von **4c** erhaltenen Probe. Die Identifizierung von **9** erfolgte ¹H-NMR-spektroskopisch durch Peakerhöhung mit dem Additionsprodukt von Wasser an **1**.

2,3,4-Tri-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-cyclobuten-1-carbonsäure-*tert*-butylester (**9**)²⁹: Zu der Lösung von 520 mg **1** in 25 ml Pentan gibt man 5 ml destilliertes mit Argon begastes Wasser, das leicht mit Perchlorsäure angesäuert ist und rührt 4 Tage intensiv. Die Pentanphase wird getrocknet und eingedampft. Chromatographie des öligen Rückstandes an 80 g Kieselgel mit 200 ml Hexan/Ether (4:1) liefert 400 mg Rohprodukt, das durch Kugelrohrdestillation bei 100°C (Ofentemp.)/0.05 mbar weiter gereinigt wird. Ausb. 120 mg (22%) farblose Flüssigkeit. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3480 (OH), 1702 cm^{−1} (CO). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.02, 1.12, 1.23, 1.45 (jeweils s, 9H, *t*Bu), 3.18 (s, 1H, OH, verschwindet beim Deuterieren mit D₂O), 3.52 (s, 1H, 1-H).

C₂₁H₃₈O₃ (338.5) Ber. C 74.51 H 11.31
Gef. C 74.4 H 11.17

2-(Benzoylmethyl)-1,5,6-tri-*tert*-butyl-2-azabicyclo[2.2.0]hex-5-en-3-on (**11**): Eine Lösung von 0.40 g (1.05 mmol) **7a** in 5 ml CHCl₃ wird 1.75 h bei 10°C bestrahlt ($\lambda \geq 254$ nm). Die Reinigung des nach Eindampfen bei 30°C/20 mbar verbleibenden dunkelbraunen Öls erfolgt durch präparative Schichtchromatographie mit Petrolether/Ether (1:1). Aus der untersten Zone erhält man 0.20 g gelbes Öl, das aus 1.5 ml Ether bei −30°C kristallisiert. Ausb. 0.15 g (38%) **11** als farblose Plättchen vom Schmp. 107°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1745, 1723, 1692 cm^{−1} (C=O/C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.03 (s, 9H, *t*Bu), 1.24 (s, 18H, 2 × *t*Bu), 3.61 (s, 1H, 4-H), 4.38, 4.83 (AB-System, ²J_{H,H} = 17.85 Hz, 2H, CH₂), 7.20–7.57 (m, 3H, Aromaten-H), 7.95–8.08 (m, 2H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 27.6, 30.6, 31.8 [C(CH₃)₃], 32.2, 33.5 [2 × C(CH₃)₃], 50.7 (t, ¹J_{C,H} = 135.8 Hz, CH₂), 54.8 (d, ¹J_{C,H} = 157.1 Hz, C-4), 73.0 (C-1), 128.5, 128.9, 133.7, 135.5 (Aromaten-C), 150.7, 152.6 (C-5/C-6), 172.7 (C-3), 194.0 (t, ²J_{C,H} = 4.0 Hz, CO–Ph).

C₂₅H₃₅NO₂ (381.6) Ber. C 78.70 H 9.25 N 3.67
Gef. C 78.8 H 9.22 N 3.7

Kristallstrukturanalyse von **4b**: Einkristalle wurden durch Kristallisation aus Ether/Petrolether bei −30°C erhalten. — Kristall-

daten: $C_{25}H_{42}ClNO_2$, $M = 472.1$; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 12.125(2)$, $b = 15.895(6)$, $c = 15.448(6)$ Å, $\alpha = 107.95(3)$, $\beta = 98.24(2)$, $\gamma = 90.11(2)^\circ$; $V = 2803.1$ Å³; $Z = 4$ (2 unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit), $d_{\text{ber.}} = 1.120$ g cm⁻³, $\mu = 1.6$ cm⁻¹. — Die Datensammlung erfolgte auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Enraf Nonius CAD 4). Kristallabmessungen $0.5 \cdot 0.5 \cdot 0.3$ mm einer Halbkugel im Bereich $2^\circ < \Theta < 23^\circ$, Mo- K_α , $h \bar{1}3 \rightarrow 13$, $k \bar{1}7 \rightarrow 17$, $l 0 \rightarrow 17$, Scanweite $(0.85 \pm 0.35 \tan \Theta)^\circ$, $\omega/2\Theta$ -Scan, Scangeschwindigkeit $1.7 - 5.0^\circ \text{ min}^{-1}$, 7743 unabhängige Reflexe. Der Intensitätsabfall von 5.5% wurde linear korrigiert. — *Strukturlösung und -verfeinerung*: Die Struktur wurde mit MULTAN 82 gelöst. Fehlende Atome wurden in Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert, fehlende Wasserstoffe geometrisch berechnet. Die anisotrope Verfeinerung (alle Wasserstoffe nur in der Strukturfaktorrechnung mit $B_{\text{iso}} = 3.0 - 8.0$ Å²) mit 5932 Reflexen [$I > 2\sigma(I)$] und Einheitsgewichten konvergierte bei $R = 0.061$, $R_w = 0.059$. Größtes Shift/Error-Verhältnis: 0.23, Restelextronendichte: $0.34 \text{ e}\text{Å}^{-3(30,31)}$.

Kristallstrukturanalyse von 11: Einkristalle wurden aus einer Lösung von 11 in Ether/Petrolether (2:1) erhalten, die man bei Raumtemp. verdunsten ließ. — *Kristalldaten*: $C_{25}H_{35}NO_2$, $M = 381.6$; orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_1$; $a = 8.547(1)$, $b = 9.788(2)$, $c = 28.068(3)$ Å; $V = 2348.3$ Å³; $Z = 4$, $d_{\text{ber.}} = 1.080$ g cm⁻³, $\mu = 4.9$ cm⁻¹. Die Datensammlung erfolgte auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Enraf-Nonius CAD 4). Kristallabmessungen $0.60 \cdot 0.40 \cdot 0.15$ mm einer Achtelkugel im Bereich $4^\circ < \Theta < 65^\circ$, Cu- K_α , $h 0 \rightarrow 10$, $k 0 \rightarrow 11$, $l 0 \rightarrow 32$, Scanweite $(0.85 + 0.14 \tan \Theta)^\circ$, $\omega/2\Theta$ -Scan, Scangeschwindigkeit $1.7 - 5.0^\circ \text{ min}^{-1}$, 2298 unabhängige Reflexe. Die Intensitätsabnahme von 1.7% wurde anisotrop korrigiert. — *Strukturlösung und -verfeinerung*: Die Struktur wurde mit MULTAN 82 gelöst. Fehlende Atome wurden in Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert, 12 Wasserstoffe wurden geometrisch berechnet und mit $B_{\text{iso}} = 7.0$ Å² versehen. Die Schweratome wurden anisotrop und die gefundenen Wasserstoffe mit fixiertem $B_{\text{iso}} = 4.0 - 7.0$ Å² (die restlichen H-Atome nur in der Strukturfaktorrechnung) mit 1904 Reflexen [$I > 2\sigma(I)$] und Einheitsgewichten bis zu $R = 0.069$, $R_w = 0.065$ verfeinert. Größtes Shift/Error-Verhältnis: 0.19 (C26), 0.46 (H26B); Restelextronendichte: $0.20 \text{ e}\text{Å}^{-3(30,31)}$.

CAS-Registry-Nummern

1: 83747-03-9 / 2a: 7654-06-0 / 2b: 32687-35-7 / 2c: 16483-98-0 / 2d: 71426-77-2 / 2e: 124686-04-0 / 2f: 74044-27-2 / 4a: 124685-98-9 / 4b: 124685-99-0 / 4c: 124686-00-6 / 4d: 124686-01-7 / 4e: 124686-02-8 / 4f: 124686-03-9 / 7a: 124686-05-1 / 7b: 124686-06-2 / 7c: 124686-07-3 / 7d: 124686-08-4 / 9: 124686-09-5 / 11: 124686-10-8

¹⁾ 25. Mitteilung: M. Ledermann, M. Regitz, K. Angermund, P. Binger, C. Krüger, R. Mynott, R. Gleiter, I. Hyla-Kryspin, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1616; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1559.

- ²⁾ Siehe z. B. M. Regitz, P. Eisenbarth, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1991; J. Fink, M. Regitz, *ibid.* **118** (1985) 2255; H. Wingert, M. Regitz, *ibid.* **119** (1986) 244.
- ³⁾ H. Hemetsberger, D. Knittel, *Monatsh. Chem.* **103** (1972) 205; V. Nair, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 2508; A. J. Anderson, A. Hassner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 45; R. E. Moerck, M. A. Batisse, *ibid.* **1974**, 782; A. Hassner, A. J. Anderson, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 2031; **39** (1974) 3070; A. J. Anderson, A. Hassner, *Synthesis* **1975**, 483.
- ⁴⁾ G. Michels, R. Mynott, M. Regitz, *Chem. Ber.* **121** (1988) 357.
- ⁵⁾ H. Günzler, H. Böck, *IR-Spektroskopie*, 2. Aufl., S. 188, Verlag-Chemie, Weinheim 1983.
- ⁶⁾ M. Heese, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 2. Aufl., S. 254, Thieme, Stuttgart 1984.
- ⁷⁾ T. Yonezawa, I. Morishima, *J. Mol. Spectroscop.* **27** (1968) 210.
- ⁸⁾ G. Michels, M. Hermesdorf, J. Schneider, M. Regitz, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1775.
- ⁹⁾ A. Hassner, J. O. Currie, A. S. Steinfield, R. F. Atkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1975) 2982.
- ¹⁰⁾ J. N. Brown, R. L. R. Towns, L. M. Trefonas, *J. Heterocycl. Chem.* **7** (1970) 1321.
- ¹¹⁾ E. M. Gopalakrishna, *Acta Cryst., Sect. B* **28** (1972) 2754.
- ¹²⁾ K. J. Laidler, D. J. McKenney in *The Chemistry of the Ether Linkages* (S. Patai, Hrsg.), S. 189ff., Interscience Publishers, London 1967.
- ¹³⁾ Siehe z. B. A. Padwa, J. Smolanoff, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 548; A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff, S. I. Wetmore, *ibid.* **95** (1973) 1945; H. Giezendanner, H. Heimgartner, B. Jackson, T. Winkler, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **56** (1973) 2611.
- ¹⁴⁾ E. J. Corey, J. Streith, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 950; H. Furrer, *Chem. Ber.* **105** (1972) 2780.
- ¹⁵⁾ H. Hogeveen, D. M. Kok, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 997.
- ¹⁶⁾ J. Leuppert, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, 1986.
- ¹⁷⁾ A. G. Anastassiou, R. B. Hammer, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 303.
- ¹⁸⁾ R. Chambers, R. J. Docdens, *Acta Cryst., Sect. B* **36** (1980) 1507.
- ¹⁹⁾ G. Kartha, G. Ambady, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1973**, 2042.
- ²⁰⁾ *International Tables of X-Ray Crystallography*, Bd. 3, S. 276, Kynoch Press, Birmingham 1968.
- ²¹⁾ W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 2923.
- ²²⁾ G. O. Schenk in *Präparative organische Photochemie* (A. Schönberg, Hrsg.), 1. Aufl., S. 210, Springer, Berlin 1958.
- ²³⁾ H. Wingert, M. Regitz, *Chem. Ber.* **119** (1986) 244.
- ²⁴⁾ A. G. Hortmann, D. A. Robertson, B. K. Gillard, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 322.
- ²⁵⁾ J. Isomura, M. Okada, H. Taniguchi, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4073.
- ²⁶⁾ A. Hassner, V. Alexanian, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 3861.
- ²⁷⁾ H. Kuhn, *Diplomarbeit*, Universität Kaiserslautern 1985.
- ²⁸⁾ M. Henriët, M. Houtekie, B. Techy, R. Toulliaux, L. Ghosez, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 223.
- ²⁹⁾ P. Eisenbarth, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, 1983.
- ³⁰⁾ Alle Rechnungen wurden mit dem Structure Determination Package von Enraf-Nonius (Delft, Holland) auf einem PDP 11/23-plus-Rechner durchgeführt.
- ³¹⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54155, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.