

# Photoreaktion von 3,6-Dihydrophthalsäureanhydrid mit Alkinen

Rainer Askani\* und Jochen Hoffmann

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

Eingegangen am 18. März 1991

**Key Words:** Cycloadditions / Cyclobutenes / Cyclopropanes / Tetracyclooctanes / Photoreactions

## Photoreaction of 3,6-Dihydrophthalic Anhydride with Alkynes

The title compound **1** and various alkynes undergo photocycloadditions to give cyclobutenes **3** and/or tetracyclooctane derivatives **4**. The proportion varies from 100% cyclobutene

(**3d**) to 100% tetracyclooctane (**4e, l**) according to the substituents on the alkyne and the temperature.

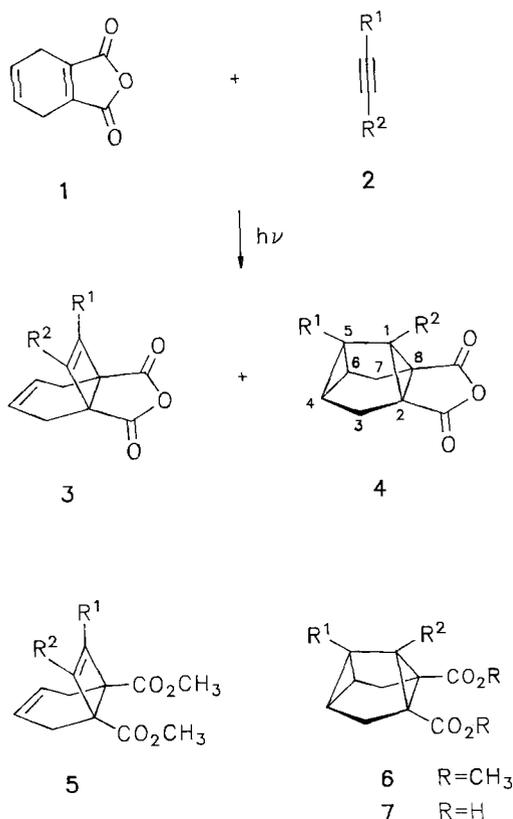
Wie bereits 1965 berichtet<sup>1)</sup>, entsteht bei der Photoreaktion von 3,6-Dihydrophthalsäureanhydrid (**1**) mit But-2-in (**2b**) neben dem erwarteten Cyclobuten **3b** als Hauptprodukt das Tetracyclooctan **4b**. Analog liefert die Belichtung von 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin-2,3-dicarbonsäureanhydrid mit But-2-in neben dem [2+2]-Addukt an die Anhydrid-Doppelbindung überwiegend ein **4b** entsprechendes Tetracyclooctan-Derivat<sup>2)</sup>. Die Bildung von Tetracyclooctan-Derivaten findet man auch bei der Photoreaktion von Cyclohexa-1,4-dien und Norbornadien mit Alkinen, die Aczeptoren wie z.B. Acetyl- oder Methoxycarbonyl-Gruppen an der Dreifachbindung aufweisen<sup>3)</sup>. Jedoch ist für die photoin-

duzierte Umsetzung des Anhydrids **1** mit Ethin nur das aus der [2+2]-Addition an die Anhydrid-Doppelbindung resultierende Cyclobuten **3a** publiziert<sup>4)</sup>. Wir untersuchten deshalb, wie das Verhältnis von Cyclobuten- zu Tetracyclooctan-Derivat bei der Cycloaddition von **1** an Alkine von den Substituenten an der Dreifachbindung abhängt<sup>5)</sup>. Im Falle von unsymmetrischen Alkinen war zusätzlich die Regioselektivität der Addition bei der Tetracyclooctan-Bildung von Interesse. Für einige Photoreaktionen wurde noch der Einfluß der Temperatur studiert.

## Verhältnis Cyclobuten zu Tetracyclooctan

Tab. 1 zeigt, daß die Gesamtbeute ( $\Sigma$  %) an 1:1-Photoaddukten sowohl vom Raumbedarf als auch vom elektronischen Charakter der Substituenten an der Dreifachbindung abhängt. So unterbinden zwei sterisch anspruchsvolle *tert*-Butyl- oder Trimethylsilyl-Gruppen die Photoaddition vollständig bzw. nahezu vollständig (z.B. **2c, d**). Gleiches gilt auch für zwei  $\pi$ -Akzeptoren (z.B. **2f**). Ausbeuten bis 40% an Cycloaddukten findet man, falls sich nur eine raumerfüllende Gruppe an der Dreifachbindung befindet (z.B. **2h, i**). Auch Alkine mit nur einem  $\pi$ -Akzeptor (z.B. **2l, o**) oder Methoxymethyl-Gruppen (z.B. **2e, k, n**) an der Dreifachbindung lassen sich photochemisch in Ausbeuten bis zu 25% mit **1** umsetzen. Die geringe Ausbeute bei Phenylacetylen (**2m**) ist wohl auf die Dimerisierung des Alkins und Folge-reaktionen zurückzuführen<sup>6)</sup>.

In Tab. 1 sind weiterhin die jeweiligen relativen Anteile von Cyclobuten **3** und Tetracyclooctan **4** aufgeführt. Im Falle der Dimethylderivate **3b** und **4b** wurde sichergestellt, daß unter den Belichtungsbedingungen aus **3b** kein **4b** und aus **4b** kein **3b** gebildet wird. Das Verhältnis der Addukte **3** und **4** wurde über <sup>1</sup>H-NMR-Integration aller isolierten Fraktionen bestimmt. Falls kein kristallines Produkt anfiel, überführte man die Anhydride in die entsprechenden Methylester **5** und/oder **6** und ermittelte deren Verhältnis gaschromatographisch. Aus **2k** wurde auch die Säure **7k** isoliert und in die Berechnung einbezogen. Bei Überwiegen des Tetracyclooctan-Derivates kann dieses meistens in präparativ



verwertbaren Ausbeuten direkt kristallin abgetrennt werden (z.B. **4a, b, e, l**).

Betrachtet man die symmetrisch substituierten Alkine, so ergibt sich, daß bei Bis-(trimethylsilyl)acetylen (**2d**) in sehr geringer Ausbeute nur das Cyclobuten **3d** gefunden wird, während sonst der Tetracyclus überwiegt (z.B. **4a, b**) oder ausschließlich (z.B. **4e**) anfällt. Bemerkenswert ist, daß auch mit Ethin der Tetracyclus **4a** das Hauptprodukt darstellt, obwohl – allerdings ohne Angaben zu den Reaktionsbedingungen – für diese Umsetzung bisher nur die Bildung des Cyclobutens **3a** publiziert ist<sup>4)</sup>.

Tab. 1. Produktverteilung bei der Photoreaktion von **1** mit Alkinen **2** (r.t. = Raumtemp.)

2	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	L/Temp. <sup>a)</sup>	Σ % <sup>b)</sup>	% <b>3</b> <sup>c)</sup>	% <b>4</b> <sup>c)</sup>
a	H	H	A/r.t.	25	2	98
a	H	H	D/r.t.	19	33	67
a	H	H	E/−10°C	18	56	44
b	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	A/r.t.	39	8	92
b	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	D/r.t.	55	28	72
b	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	E/r.t.	29	22	78
b	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	E/−30°C	35	74	26
c	<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	E/r.t.	0		
d	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	E/r.t.	5	100	
e	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	E/r.t.	24		100
f	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	E/r.t.	0		
g	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	E/r.t.	30	(80) <sup>d)</sup>	20
h	<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	D/r.t.	40	43	57
h	<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	D/−3°C	42	71	29
i	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	D/r.t.	35	98	2
j	CH <sub>2</sub> OH	H	D/r.t.	ca. 20	ca. 50	ca. 50
k	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	H	D/r.t.		56	44
k	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	H	E/r.t.	24	50	50
l	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	D/r.t.	20		100
m	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	D/r.t.	4	29	71
n	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	D/r.t.	25	34	66
o	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	D/r.t.	25		76
p <sup>h)</sup>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>				24

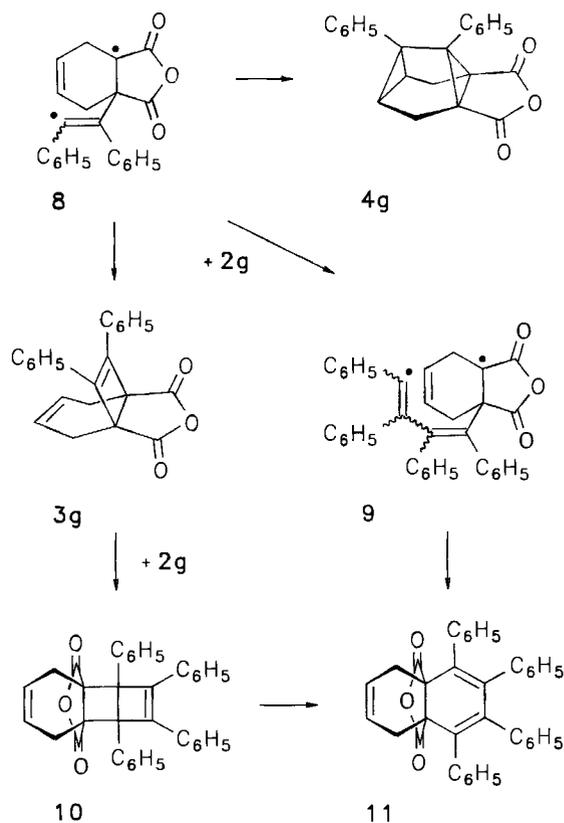
<sup>a)</sup> L: Lösungsmittel A = Aceton; D = Dichlormethan; E = Diethylether. – r.t. = Raumtemperatur. – <sup>b)</sup> Σ %: Gesamtausbeute **3** + **4** errechnet über die Summierung der Anteile in allen Fraktionen. Zum Teil wurden auch, falls eine direkte Bestimmung nicht möglich war, die Anteile der aus **3** und **4** erhaltenen Dimethylester **5** und **6** in die Berechnung einbezogen. – <sup>c)</sup> Relative Anteile von Cyclobuten **3** und Tetracyclooctan **4**. Im Falle von **2o** sind die relativen Anteile der Regioisomeren **4o** und **4p** angegeben. – <sup>d)</sup> Anteil **11**. – <sup>e)</sup> Ausbeute wurde nicht bestimmt. – <sup>h)</sup> **4p** aus **2o**.

Bei den monosubstituierten Alkinen mit Alkyl-Substituenten fallen etwa gleiche Teile an Cyclobuten **3** und Tetracyclus **4** an. (z.B. **h, k**). Auffallend ist der im Vergleich zu **2e** hohe Anteil an **3k** aus dem Propargylether **2k**. Die Trimethylsilyl-Gruppe aus **2i** steuert, wie schon bei **2d**, zum Cyclobuten **3**.

Unsymmetrisch substituierte Alkine mit einer Methoxycarbonyl-Gruppe an der Dreifachbindung liefern ausschließlich tetracyclische Produkte (z.B. **4l, o, p**), während bei **2n** der Tetracyclus **4n** gegenüber dem Cyclobuten **3n** nur in zum Butin **2b** vergleichbarem Verhältnis überwiegt.

Mit Diphenylacetylen (**2g**) entsteht mit 30% Ausbeute ein 1:4-Gemisch aus dem Tetracyclus **4g** und dem Tetrahydronaphthalin **11**. Die Bildung von **11** könnte über das Cyclobuten **3g** als Zwischenprodukt erklärt werden<sup>7)</sup>. Pho-

toaddition von weiterem Alkin an **3g** zu **10** und sich anschließende Ringöffnung würden dann zu **11** führen. Gegen das Cyclobuten **3g** als Zwischenprodukt spricht aber, daß bei Verringerung der Alkin-Konzentration um 50% zwar der Anteil an Tetracyclus **4g** ansteigt (**4g:11** = 38:62), aber das Cyclobuten **3g** weiterhin nicht nachgewiesen werden kann. Dieser Befund ist mit einem Diradikal **8** als Zwischenprodukt zu vereinbaren, das entweder zum Tetracyclus **4g** reagiert oder weiteres Alkin unter Bildung des Radikals **9** addiert, jedoch nicht den Vierring zu **3g** ausbildet. Ein über **8** entsprechende Diradikale ablaufender Mechanismus wurde auch für andere Photoreaktionen von Alkinen mit ungesättigten Anhydriden angenommen<sup>8,9)</sup>.



Wie schon bei der Photoreaktion von substituierten Maleinsäureanhydriden mit Alkinen beobachtet<sup>9)</sup>, nimmt, soweit hier untersucht (z.B. **2a, b, h**), der Anteil an Cyclobuten **3** mit abnehmender Temperatur auf Kosten des Cyclopropyl-Derivates **4** zu. Systematische Studien zum Einfluß des Lösungsmittels stehen noch aus. Im Verlauf der Untersuchungen ergab sich, daß Dichlormethan dem anfangs verwendeten Diethylether wegen der einfacheren Aufarbeitung vorzuziehen ist. Das Verhältnis Cyclobuten zu Tetracyclooctan bleibt beim Übergang von Ether zu Dichlormethan etwa gleich (z.B. **2b, k**). Dagegen findet man beim Wechsel zu Aceton als Lösungsmittel einen Anstieg des Tetracyclooctan-Anteils gegenüber dem Verhältnis in Diethylether oder Dichlormethan (z.B. **2a, b**). Inwieweit hier das Aceton als

Sensibilisator den Reaktionsverlauf beeinflusst, muß noch geklärt werden.

### Regioselektivität

Bei einem mehrstufigen Mechanismus über ein Diradikal vom Typ **8** wird die Regiochemie für die Tetracyclooctan-Bildung bereits auf der ersten Stufe festgelegt. Entsprechend findet man auch mit monosubstituierten Alkinen mit Ausnahme von Phenylacetylen (**2m**) in 5-Stellung substituierte Produkte. Diese erwartet man, wenn die Addition des photoangeregten Anhydrids **1** an das Alkin unter Bildung des stabileren, mit R<sup>1</sup> substituierten Vinyl-Radikals erfolgt. Im Falle von Phenylacetylen ist die Reaktion eines photoangeregten Alkins mit dem Anhydrid **1** nicht auszuschließen. So entspricht die Regiochemie des aus **2m** allerdings in nur sehr geringer Ausbeute isolierten Tetracyclooctans **4m** dem Angriff des Alkins an der elektronenreicheren Doppelbindung von **1**.

Bei den beiden unsymmetrisch substituierten Alkinen **2n** und **2o** erfolgt die Tetracyclooctan-Bildung regiochemisch nicht einheitlich. Zwar wurde mit **2n** nur das Produkt **4n** isoliert, aber die Spektren von Mischfraktionen bei der Aufarbeitung deuten auf die Bildung des zu **4n** regioisomeren Tetracyclooctans hin. Für **4n** fungiert ein Diradikal vom Typ **8** mit dem Trimethylsilyl-Rest am vinylicischen Radikalzentrum als Zwischenprodukt. Bei der Reaktion des Tetracyclooctansäureesters **2o** überwiegt das Produkt **4p** entsprechend einem Zwischenprodukt mit der Methylgruppe am Radikalzentrum. Bei unsymmetrisch substituierten Alkinen wird über die Regiochemie der Anhydrid-Addition an das Alkin zum Teil auch das Verhältnis von Cyclobuten zu Tetracyclooctan mitbestimmt, da es in einem Radikal vom Typ **8** vom Substituenten R<sup>1</sup> am Radikalzentrum abhängt, inwieweit der Ringschluß zum Cyclobuten oder die Weiterreaktion zum Tetracyclooctan eintritt. Während bei monosubstituierten Alkinen Donatoren am Vinylradikal zum elektrophilen Radikal und damit zum Cyclobuten steuern (z. B. **3d**, **i**), begünstigt ein Akzeptor den Angriff an der Doppelbindung und damit den Tetracyclus (z. B. **4l**). Unberücksichtigt sind bei diesen Betrachtungen unterschiedliche sterische Wechselwirkungen im Cyclobuten **3** und Zwischenprodukten zum Tetracyclooctan **4**. Diese treten z. B. bei der Umsetzung von disubstituierten Alkinen zu einem  $\sigma$ -Radikal vom Typ **8** bei *cis*-Stellung von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> auf. Die bisherigen Ergebnisse lassen noch keine weitere Diskussion zum Ablauf der Photoreaktion, insbesondere der Bildung von **4** aus einem Diradikal vom Typ **8**, zu.

Die Strukturen der Photoaddukte und deren Folgeprodukte basieren auf den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren. Bei den Tetracyclooctan-Derivaten aus monosubstituierten Alkinen folgt die Regiochemie direkt aus den chemischen Verschiebungen und den Kopplungskonstanten. So erscheint in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **4h-l** für 1-H am Anhydrid-Dreiring jeweils ein Singulett. Bei **4n-p** führen Inkrement-Rechnungen über die <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen zu einer eindeutigen Strukturzuordnung.

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

### Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Apparat Tottoli (Büchi). — UV: Beckman ACTA M II. — <sup>1</sup>H-NMR: Varian A 60, Varian XL 100, interner Standard Tetramethylsilan, Lösungsmittel Deuteriochloroform, Kopplungskonstanten in Multipletts aus Doppelresonanzexperimenten. — <sup>13</sup>C-NMR: Varian CFT 20, Varian XL 100, interner Standard Tetramethylsilan, Lösungsmittel Deuteriochloroform. — MS: Varian MAT 311 A. — SC: Kieselgel 0.07–0.2 mm Merck. — Analytische GC: OV 101, 100–250°C, Temperaturprogramm 15°C/min.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift für Photoreaktionen:* Als Belichtungsgefäß dient eine wassergekühlte Solidex-Glasapparatur mit einer Hanovia-Mitteldrucklampe 450 W als Strahlungsquelle. Bei Tieftemperaturbelichtungen wird der Tauchschacht über einen Kryostaten gekühlt. Sofern nicht anders angegeben, werden 1.50 g (10 mmol) **1**<sup>10</sup> in 500 ml Lösungsmittel 20 h bei Raumtemp. belichtet. Bei Verwendung von Ethin (**2a**) wird das Lösungsmittel bei Raumtemp. mit **2a** gesättigt und nach der Belichtung überschüssiges **2a** mit Argon vertrieben. Nach Filtration wird die Reaktionslösung im Rotationsverdampfer eingengt.

#### *Belichtung von 3,6-Dihydrophthalsäureanhydrid (1) und Ethin (2a)*

a) *In Aceton:* Es wird mit heißem Essigsäure-ethylester/Hexan (1:1) digeriert und das Unlösliche im Soxhlet-Extraktor mit Ether extrahiert. Es verbleiben 0.78 g Dimere von **1**. Aus den vereinigten Extrakten kristallisieren auf Zugabe von Essigsäure-ethylester/Hexan (1:2) 0.34 g (19%) **4a**. Die Nachfällung liefert 0.10 g (6%) eines Gemisches, das neben Spuren einer nicht identifizierten Verbindung **3a** und **4a** im Verhältnis 1:10 enthält.

b) *In Dichlormethan:* 2.25 g (15 mmol) **1** und 0.2 g Benzophenon werden in 500 ml Dichlormethan belichtet. Auf Zugabe von Essigsäure-ethylester/Hexan (1:3) kristallisieren 0.23 g (8%) **4a**. Die Nachfällung liefert 0.07 g (4%) eines 3:2-Gemisches von **3a** und **4a**. Bei der Kugelrohrdestillation der Mutterlage (90°C/0.05 Torr) gehen 0.25 g eines Feststoffs über, der nach dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum neben Phthalsäureanhydrid zu 80% aus **3a** und **4a** im Verhältnis 2:1 besteht. Durch Umkristallisieren (Essigsäure-ethylester/Hexan 1:3) lassen sich hieraus 0.06 g (2%) **3a** gewinnen.

c) *In Diethylester:* 3.00 g (20 mmol) **1** werden in 1000 ml Ether 20 h bei –10°C belichtet. Der auf Zugabe von 5 ml Essigsäure-ethylester/Hexan (1:2) sich abscheidende Feststoff liefert beim Umkristallisieren aus Essigsäure-ethylester/Hexan (1:2) 0.30 g (9%) eines Gemisches von **3a** und **4a** im Verhältnis 3:2. Das Filtrat und die Mutterlauge werden zusammen im Kugelrohr destilliert. Bei 90°C/2 Torr gehen 0.18 g eines gelben Öls über, bei dem es sich nach dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum um ein Gemisch aus Photoprodukten mit Diethylether handelt. Zwischen 90 und 100°C/0.02 Torr erhält man ein zähflüssiges Öl, aus dem 0.34 g (10%) eines 1:1-Gemisches von **3a** und **4a** kristallisieren.

*Bicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien-1,6-dicarbonsäureanhydrid (3a):* Schmp. 138°C (Essigsäure-ethylester/Hexan (1:3)). — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 2.84 (m; 4H, CH<sub>2</sub>), 6.56 (dd, *J* = 4/2.5 Hz; 2H, 3-, 4-H), 7.19 (s; 2H, 7-, 8-H). — <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 25.60 (CH<sub>2</sub>), 54.08 (C-1, -6), 124.62 (C-3, -4), 141.99 (C-7, -8), 171.31.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> (176.2) Ber. C 68.18 H 4.58  
Gef. C 68.28 H 4.45

*Tetracyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>4,6</sup>]octan-2,8-dicarbonsäureanhydrid (4a):* Schmp. 154–155°C (Essigsäure-ethylester/Hexan (1:5)). — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.60–1.72 (m; 2H, 4-, 6-H), 2.08 (m; 1H, 5-H), 2.09 (d, *J* = 13 Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 2.51 (ddd, *J* = 13/3.5/2 Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 3.02

(d,  $J = 4$  Hz; 1H, 1-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 21.88$  (C-5), 22.27 (CH<sub>2</sub>), 23.00 (C-4, -6), 43.08 (C-2, -8), 44.15 (C-1), 166.91.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3$  (176.2) Ber. C 68.18 H 4.58  
Gef. C 68.09 H 4.51

*Tetracyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>4,6</sup>]octan-2,8-dicarbonsäure-dimethylester (6a)*: 154 mg (0.9 mmol) Anhydrid **4a** werden zu einer Lösung von Natriummethanolat, hergestellt aus 0.25 g (11 mmol) Natrium und 20 ml Methanol, gegeben. Die klare Lösung wird eingedampft, der Rückstand mit wenig Wasser und 2 ml verd. Schwefelsäure versetzt und die gebildete Suspension mit Ether extrahiert. Den Etherextrakt versetzt man bis zur Gelbfärbung mit einer etherischen Lösung von Diazomethan. Der nach Entfernen des Ethers verbleibende Rückstand liefert bei der SC (Säule 30 × 1 cm) an Kieselgel mit Ether/Pentan (4:1) 130 mg (65%) **6a** als farbloses Öl. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.39$ – $1.50$  (m; 2H, 4-, 6-H), 1.89 (m; 1H, 5-H), 1.99 (d,  $J = 13$  Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 2.13 (d mit Feinaufspaltung,  $J = 13$  Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 2.67 (d,  $J = 4.5$  Hz; 1H, 1-H), 3.57 (s; 6H, CH<sub>3</sub>). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 22.95$  (C-5), 24.39 (C-4, -6), 26.76 (CH<sub>2</sub>), 36.87 (C-1), 46.69 (C-2, -8), 51.73 (CH<sub>3</sub>), 169.51.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (222.2) Ber. C 64.85 H 6.35  
Gef. C 64.91 H 6.27

*Belichtung von 1 und But-2-in (2b)*: 5.4 g (100 mmol) **2b** und 0.2 g Benzophenon. Auf Zugabe von Essigsäure-ethylester/Hexan (1:2) erfolgt teilweise Kristallisation.

a) *In Aceton*: Es kristallisieren 0.61 g (30%) **4b**. Nach der Kugelrohrdestillation der Mutterlauge (130°C/0.3 Torr) kristallisieren 0.19 g (9%) eines 1:2-Gemisches aus **3b** und **4b**.

b) *In Dichlormethan*: Es kristallisieren 0.45 g (22%) **4b**. Die Nachfällung ergibt 0.54 g (26%) eines 1:1-Gemisches von **3b** und **4b**. Nach der Kugelrohrdestillation der Mutterlauge (120–130°C/15–0.2 Torr) kristallisieren 0.14 g (7%) eines 1:2-Gemisches von **3b** und **4b**.

c) *In Ether bei Raumtemperatur*: Es kristallisieren 0.30 g (15%) **4b**. Die Nachfällung ergibt 0.23 g (11%) eines 1:1-Gemisches von **3b** und **4b**. Bei der Kugelrohrdestillation der Mutterlauge (120–130°C/15–0.2 Torr) fallen 0.06 g (3%) eines Gemisches an, das neben Spuren von Phthalsäureanhydrid die Addukte **3b** und **4b** im Verhältnis 1:2 enthält.

d) *In Ether bei –30°C*: Es kristallisieren 0.51 g (25%) eines 9:1-Gemisches von **3b** und **4b**. Dieses ergibt nach Umkristallisieren 0.34 g (17%) **3b**. Nach der Kugelrohrdestillation der Mutterlauge (100°C/2–0.5 Torr) kristallisieren auf Zugabe von Essigsäure-ethylester/Hexan (1:2) 0.20 g (10%) eines 1:2-Gemisches aus **3b** und **4b**.

*7,8-Dimethylbicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien-1,6-dicarbonsäureanhydrid (3b)*: Schmp. 177°C (Essigsäure-ethylester/Hexan (2:1)). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.69$  (s; 6H, CH<sub>3</sub>), 2.47 (d,  $J = 2.5$  Hz; 4H, CH<sub>2</sub>), 5.83 (t,  $J = 2.5$  Hz; 2H, CH). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 9.96$  (CH<sub>3</sub>), 22.17 (CH<sub>2</sub>), 52.70 (C-1, -6), 123.88 (C-3, -4), 141.46 (C-7, -8), 172.16.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3$  (204.2) Ber. C 70.57 H 5.92  
Gef. C 70.55 H 6.08

*1,5-Dimethyltetracyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>4,6</sup>]octan-2,8-dicarbonsäureanhydrid (4b)*: Lit.<sup>1)</sup> —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 9.46$  (CH<sub>3</sub>), 14.12 (CH<sub>3</sub>), 22.13 (CH<sub>2</sub>), 28.38 (C-4, -6), 32.79 (C-5), 47.60 (C-2, -8), 53.08 (C-1), 167.14.

*Belichtung von 1 und Bis(trimethylsilyl)acetylen (2d)*: 17.0 g (100 mmol) **2d**<sup>11)</sup> in Ether. Extrahieren mit Pentan liefert 0.15 g (5%) **3d**.

*7,8-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien-1,6-dicarbonsäureanhydrid (3d)*: Schmp. 118°C (Ethanol). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.15$  (s; 18H, CH<sub>3</sub>), 2.21 (dd,  $J = 15/2$  Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 2.65 (dd,  $J =$

$15/3$  Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 5.90 (dd,  $J = 3/2$  Hz; 2H, 3-, 4-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = -0.59$  (CH<sub>3</sub>), 27.42 (CH<sub>2</sub>), 56.41, 126.82 (CH), 171.61, 172.72.

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{Si}_2$  (320.5) Ber. C 59.95 H 7.55  
Gef. C 60.10 H 7.62

*Belichtung von 1 und 1,4-Dimethoxybut-2-in (2e)*: 14.20 g (125 mmol) **2e**<sup>12)</sup> in Ether. Das überschüssige Alkin wird bei 80°C/15 Torr entfernt, der Rückstand in 15 ml Pentan aufgeschlämmt und über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Nach Abfiltrieren und Umkristallisieren erhält man 0.64 g (24%) **4e**.

*1,5-Bis(methoxymethyl)tetracyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>4,6</sup>]octan-2,8-dicarbonsäureanhydrid (4e)*: Schmp. 109°C (Essigsäure-ethylester/Hexan (1:2)). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.61$  (dd,  $J = 3/2$  Hz; 2H, 4-, 6-H), 2.03 (d,  $J = 13$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.57 (ddd,  $J = 13/3/2$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.38 (s; 6H, CH<sub>3</sub>), 3.70 (s; 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.90 (s; 2H, OCH<sub>2</sub>). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 22.43$  (CH<sub>2</sub>), 26.74 (C-4, -6), 37.27 (C-5), 47.03 (C-2, -8), 54.58 (C-1), 58.57 (CH<sub>3</sub>), 58.95 (CH<sub>3</sub>), 66.83 (1-OCH<sub>2</sub>), 71.33 (5-OCH<sub>2</sub>), 166.25.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_5$  (264.3) Ber. C 63.63 H 6.10  
Gef. C 63.73 H 5.99

*Belichtung von 1 und Diphenylacetylen (2g)*

a) 10.2 g (100 mmol) **2g** in Ether. Nach Entfernen des Ethers i. Vak. wird überschüssiges **2g** mit insgesamt 100 ml Petrolether extrahiert und der kristalline Rückstand aus Tetrachlormethan/Hexan (3:1) umkristallisiert. Man erhält 1.10 g (22%) **11**. Die Mutterlauge (0.3 g) enthält neben Spuren von **1** die Anhydride **4g** und **11** nach dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum im Verhältnis 5:2. Fraktionierende Kristallisation dieses Gemisches mit Tetrachlormethan/Hexan (3:1) ergibt 0.08 g (2%) **4g**.

b) 9.1 g (51 mmol) **2g** in Ether, 8 h. Nach Entfernen des Ethers i. Vak. enthält der Rückstand die Anhydride **4g** und **11** nach dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum im Verhältnis 38:62.

*1,5-Dimethyltetracyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>4,6</sup>]octan-2,8-dicarbonsäureanhydrid (4g)*: Schmp. 209°C. —  $^1\text{C-NMR}$ :  $\delta = 1.99$ – $2.09$  (m; 2H, 4-, 6-H), 2.29 (d,  $J = 13.5$  Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 2.95 (d mit Feinaufspaltung,  $J = 13.5$  Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 7.08 (m; 10 H, Ph). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 23.34$  (CH<sub>2</sub>), 29.30 (C-4, -6), 44.74 (C-5), 48.51 (C-2, -8), 61.64 (C-1), 127.17, 128.05, 128.59, 128.73, 130.13, 130.46, 130.92, 136.14, 166.52.

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_3$  (328.4) Ber. C 80.47 H 4.91  
Gef. C 80.35 H 4.92

*2,3,4,5-Tetraphenylbicyclo[4.4.0]deca-2,4,8-trien-1,6-dicarbonsäureanhydrid (11)*: Schmp. 277°C. — UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 230 nm (17700), 292 (9000). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.73$  (m<sub>c</sub>; 4H, CH<sub>2</sub>), 5.65 (bs; 2H, 8-, 9-H, 6,76 (m<sub>c</sub>, 10H, Ph), 7.15 (m<sub>c</sub>, 10H, Ph). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 28.51$  (CH<sub>2</sub>), 54.72, 124.14 (C-8, -9), 126.04 (CH), 126.93 (CH), 127.34 (CH), 127.83 (CH), 129.79 (CH), 130.20 (CH), 134.55, 136.97, 138.06, 140.30, 173.72.

$\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{O}_3$  (506.6) Ber. C 85.35 H 5.17  
Gef. C 85.30 H 5.08

*Belichtung von 1 und 3,3-Dimethylbut-1-in (2h)*: 8.24 g (100 mmol) **2h**<sup>13)</sup> in Dichlormethan.

a) Bei Raumtemperatur: Das Rohprodukt wird im Kugelrohr zwischen 100 und 180°C destilliert. Aus der mittleren von drei Fraktionen (120–150°C/0.003 Torr) kristallisieren mit Methanol 0.03 g (1%) Anhydrid **4h**. Das gesamte restliche Destillat wird, wie für **6a** beschrieben, unter Verwendung von 0.60 g (21 mmol) Natrium und 50 ml Methanol in die Diester übergeführt. Die SC (Säule 45 × 2 cm) der Diester an Kieselgel mit Ether/Pentan (1:2) liefert 1.33 g farbloses Öl, das nach dem analytischen GC neben nicht identifizierten Verbindungen zu 36% aus **5h** und zu 48% aus **6h** besteht. Analysenreine Proben von **5h** und **6h** werden durch präparative GC (OV 101, 200°C) erhalten.

b) Bei  $-3^{\circ}\text{C}$ : Bei der Aufarbeitung wie unter a) beschrieben erhält man zunächst 0,05 g (2%) kristallines **4h**. Die SC (Säule  $45 \times 2$  cm) an Kieselgel mit Ether ergibt 1,40 g farbloses Öl, das nach dem analytischen GC neben nicht identifizierten Verbindungen zu 60% aus **5h** und zu 20% aus **6h** besteht.

*5-tert-Butyltetracyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>4,6</sup>]octan-2,8-dicarbon-säureanhydrid (4h)*: Schmp.  $135-137^{\circ}\text{C}$  (Hexan). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.00$  (s; 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1.56 (dd,  $J = 3/2.5$  Hz; 2H, 4-, 6-H), 2.03 (d,  $J = 13$  Hz; 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.43 (ddd,  $J = 13/3/2.5$  Hz; 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.85 (s; 1H, 1-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 22.55$  ( $\text{CH}_2$ ), 24.79 (C-4, -6), 28.52 ( $\text{CH}_3$ ), 29.30 (tBu), 42.98 (C-2, -8), 45.16 (C-1), 46.19 (C-5), 167.11.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3$  (232.3) Ber. C 72.39 H 6.94  
Gef. C 72.23 H 6.88

*5-tert-Butyltetracyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>4,6</sup>]octan-2,8-dicarbon-säure-dimethylester (6h)*: Öl. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.97$  (s; 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1.40 (m; 2H, 4-, 6-H), 2.05 (d,  $J = 13$  Hz; 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.15 (d mit Feinaufspaltung,  $J = 13$  Hz; 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.69 (s; 1H, 1-H), 3.63 (s; 6H,  $\text{CH}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 26.20$  (C-4, -6), 27.16 ( $\text{CH}_2$ ), 28.63 ( $\text{CH}_3$ ), 29.45 (tBu), 37.95 (C-1), 46.33 (C-2, -8), 47.30 (C-5), 51.87 ( $\text{CH}_3$ ), 170.20.  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$  (278.4) Ber. C 69.04 H 7.97  
Gef. C 68.88 H 8.14

*7-tert-Butylbicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien-1,6-dicarbon-säure-dimethylester (5h)*: Öl. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.02$  (s; 9H,  $\text{CH}_3$ ), 2.24–2.40 (m; 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.56 (m; 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.68 (s; 6H,  $\text{CH}_3$ ), 5.84 (m; 2H, 3-, 4-H), 5.90 (s; 1H, 8-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 27.68$  ( $\text{CH}_2$ ) 28.28 ( $\text{CH}_3$ ), 31.08 ( $\text{CH}_2$ ), 33.67 (tBu), 51.67 ( $\text{CH}_3$ ), 51.76 ( $\text{CH}_3$ ), 54.52, 59.33, 124.78 (C-8), 126.92 (C-3, -4), 156.71 (C-7), 174.00, 174.90.

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$  (278.4) Ber. C 69.04 H 7.97  
Gef. C 69.11 H 7.87

*Belichtung von 1 und (Trimethylsilyl)acetylen (2i)*: 9.4 g (125 mmol) **2i**<sup>14</sup> in Dichlormethan. Das Rohprodukt wird im Kugelrohr ( $120^{\circ}\text{C}/0.005$  Torr) destilliert. Auf Zugabe von Hexan liefert das Destillat 0.88 g (35%) eines kristallinen Gemisches, das nach den NMR-Spektren aus **3i** und **4i** im Verhältnis 40:1 besteht. Durch fraktionierendes Umkristallisieren mit Hexan erhält man hieraus 0.40 g (16%) **3i** und 0.02 g (0.7%) **4i**.

*7-(Trimethylsilyl)bicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien-1,6-dicarbon-säureanhydrid (3i)*: Schmp.  $76^{\circ}\text{C}$  (Hexan). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.16$  (s; 9H,  $\text{CH}_3$ ), 2.45 (m; 4H,  $\text{CH}_2$ ), 5.72 (t,  $J = 3$  Hz; 2H, 3-, 4-H), 6.59 (s; 1H, 8-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = -2.14$  ( $\text{CH}_3$ ), 25.91 ( $\text{CH}_2$ ), 26.33 ( $\text{CH}_2$ ), 54.73, 54.93, 125.05 (CH), 125.34 (CH), 149.58 (C-8), 161.57 (C-7), 172.10.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Si}$  (248.4) Ber. C 62.87 H 6.49  
Gef. C 62.85 H 6.28

*5-(Trimethylsilyl)tetracyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>4,6</sup>]octan-2,8-dicarbon-säureanhydrid (4i)*: Schmp.  $132^{\circ}\text{C}$  (Hexan). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.15$  (s; 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1.64 (dd,  $J = 3/2.5$  Hz; 2H, 4-, 6-H), 2.03 (d,  $J = 13.5$  Hz; 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.35 (d mit Feinaufspaltung,  $J = 13.5$  Hz; 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.77 (s; 1H, 1-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = -2.17$  ( $\text{CH}_3$ ), 20.96 (C-5), 22.52 ( $\text{CH}_2$ ), 27.62 (C-4, -6), 43.58 (C-2, -8), 47.21 (C-1), 167.55.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Si}$  (248.4) Ber. C 62.87 H 6.49  
Gef. C 62.78 H 6.21

*Belichtung von 1 und Propargylalkohol (2j)*: 5.6 g (100 mmol) **2j** in Dichlormethan. Auf Zugabe von Essigsäure-ethylester kristallisieren 0.23 g (11%) **4j**. Das nach Veresterung, wie für **6a** beschrieben, der Mutterlauge anfallende Rohprodukt liefert bei der SC (Säule  $45 \times 2$  cm) an Kieselgel mit Ether 0.30 g hellgelbes Öl, das nach dem analytischen GC neben nicht identifizierten Verbindungen zu 73% aus einer Verbindung besteht, der nach dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Struktur **5j** zukommt.

*5-(Hydroxymethyl)tetracyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>4,6</sup>]octan-2,8-dicarbon-säureanhydrid (4j)*: Schmp.  $186^{\circ}\text{C}$  (Essigsäure-ethylester). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_7]\text{DMF}$ ):  $\delta = 1.60$  (dd,  $J = 3/2$  Hz; 2H, 4-, 6-H), 2.07 (d,  $J = 13$  Hz; 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.31 (ddd,  $J = 13/3/2$  Hz; 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.24 (s; 1H, 1-H), 3.74 (s; 2H,  $\text{CH}_2$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 22.73$  ( $\text{CH}_2$ ), 27.31 (C-4, -6), 39.73 (C-5), 44.40 (C-2, -8), 45.36 (C-1), 61.45 ( $\text{OCH}_2$ ), 168.14.  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4$  (206.2) Ber. C 64.07 H 4.89  
Gef. C 64.09 H 4.70

*7-(Hydroxymethyl)bicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien-1,6-dicarbon-säure-dimethylester (5j)*:  $^1\text{H-NMR}$  (aus Gemisch):  $\delta = 2.10-2.70$  (m; 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.82 (s; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.84 (s; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.14 (m; 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 5.70–5.83 (m; 2H, 3-, 4-H), 5.88 (m; 1H, 8-H).

#### Belichtung von 1 und 3-Methoxypropin (2k)

a) In Ether: 7.00 g (100 mmol) **2k**<sup>15</sup> in Ether. Man extrahiert unumgesetztes Alkin mit Petrolether. Bei der Destillation des Rückstands im Kugelrohr ( $80-140^{\circ}\text{C}/0.05$  Torr) geht neben einer flüssigen Phase ein farbloser Feststoff über, der beim Umkristallisieren mit Essigsäure-ethylester/Hexan (2:1) 0.03 g (1%) Dicarbon-säure **7k** liefert. Aus der flüssigen Phase erhält man auf Zugabe von Essigsäure-ethylester/Hexan (1:3) 0.25 g (11%) **4k**. Die Mutterlauge wird, wie für **6a** beschrieben, unter Verwendung von 0.25 g (11 mmol) Natrium und 20 ml Methanol verestert. Man erhält 0.35 g gelbliches Öl, das nach dem GC zu 90% aus **3k** neben nicht identifizierten Verunreinigungen besteht. Für die Analytik wird hieraus durch präparative GC (OV 101,  $200^{\circ}\text{C}$ ) **5k** als farbloses Öl erhalten.

b) In Dichlormethan: 7.0 g (100 mmol) **2k** in Dichlormethan. Nach Destillation des Rohprodukts im Kugelrohr ( $140^{\circ}\text{C}/0.05$  Torr) beträgt nach dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das Verhältnis **3k**:**4k** = 56:44.

*7-(Methoxymethyl)bicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien-1,6-dicarbon-säureanhydrid (3k)*:  $^1\text{H-NMR}$  (aus Gemisch mit **4k**):  $\delta = 2.58$  (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.37 (s; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.97 (d,  $J = 1.5$  Hz; 2H,  $\text{CH}_2$ ), 5.83 (t,  $J = 2.5$  Hz; 2H, 3-, 4-H), 6.28 (t,  $J = 1.5$  Hz; 1H, 8-H).

*5-(Methoxymethyl)tetracyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>4,6</sup>]octan-2,8-dicarbon-säureanhydrid (4k)*: Schmp.  $108^{\circ}\text{C}$  (Essigsäure-ethylester/Hexan (1:3)). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.61$  (dd,  $J = 3/2$  Hz; 2H, 4-, 6-H), 2.02 (d,  $J = 13$  Hz; 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.32 (ddd,  $J = 13/3/2$  Hz; 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.96 (s; 1H, 1-H), 3.35 (s; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.58 (s; 2H,  $\text{OCH}_2$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 22.32$  ( $\text{CH}_2$ ), 27.33 (C-4, -6), 36.02 (C-5), 43.28 (C-2, -8), 44.99 (C-1), 58.61 ( $\text{CH}_3$ ), 71.82 ( $\text{OCH}_2$ ), 166.70.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$  (220.2) Ber. C 65.45 H 5.49  
Gef. C 65.17 H 5.44

*7-(Methoxymethyl)bicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien-1,6-dicarbon-säure-dimethylester (5k)*:  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.10-2.70$  (m; 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.27 (s; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.63 (s; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.65 (s; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.88 (d,  $J = 1.5$  Hz; 2H,  $\text{CH}_2$ ), 5.67–5.77 (m; 2H, 3-, 4-H), 5.88 (t,  $J = 1.5$  Hz; 1H, 8-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 27.74$  ( $\text{CH}_2$ ), 29.36 ( $\text{CH}_2$ ), 52.01 (Ester), 56.71, 58.70 ( $\text{CH}_3$ ), 58.95, 67.64 ( $\text{CH}_2$ ), 125.53 (C-3, -4), 130.72 (C-7), 145.11 (C-8), 173.36, 173.80.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_5$  (266.3) Ber. C 63.15 H 6.81  
Gef. C 62.50 H 6.52

*5-(Methoxymethyl)tetracyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>4,6</sup>]octan-2,8-dicarbon-säure (7k)*: Schmp.  $166^{\circ}\text{C}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 1.47-1.60$  (m; 2H, 4-, 6-H), 2.17 (m; 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.70 (s; 1H, 1-H), 3.35 (s; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.68 (s; 2H,  $\text{OCH}_2$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_5$  (238.2) Ber. C 60.50 H 5.92  
Gef. C 60.62 H 5.93

*Belichtung von 1 und Propinsäure-methylester (2l)*: 8.4 g (100 mmol) **2l** in Dichlormethan. Auf Zugabe von Essigsäure-ethylester/

Hexan (1:1) kristallisieren 0.47 g (20%) **4l**. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Mutterlauge zeigt im olefinischen Bereich keine Signale, die auf die Bildung des Cyclobutens **3l** hinweisen.

5-(Methoxymethyl)tetracyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>4,6</sup>]octan-2,8-dicarbonsäureanhydrid (**4l**): Schmp. 181 °C (Essigsäure-ethylester/Hexan (1:1)). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 2.08 (d,  $J$  = 13 Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 2.37 (dd,  $J$  = 3.5/2 Hz; 2H, 4-, 6-H), 2.56 (ddd,  $J$  = 13/3.5/2 Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 3.38 (s; 1H, 1-H), 3.70 (s; 3H, CH<sub>3</sub>). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 21.93 (CH<sub>2</sub>), 34.31 (C-4, -6), 37.97 (C-5), 41.49 (C-1), 42.57 (C-2, -8), 52.36 (CH<sub>3</sub>), 165.86, 170.17.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> (234.2) Ber. C 61.54 H 4.30  
Gef. C 61.75 H 4.01

Belichtung von **1** und Phenylacetylen (**2m**): 10.2 g (100 mmol) **2m** in Dichlormethan. Der nach Entfernen des Lösungsmittels und des überschüssigen Alkins i. Vak. verbleibende schwarzgrüne Rückstand liefert im Kugelrohr (130–150 °C/0.003 Torr) 0.16 g eines farblosen Feststoffs, der überwiegend aus **1** und Phthalsäureanhydrid besteht. Daneben geht ein grünelbliches Öl über, aus dem auf Zugabe von Essigsäure-ethylester/Hexan (1:2) 0.09 g (4%) Gemisch mit den Anhydriden **3m** und **4m** im Verhältnis 29:71 kristallisieren. Durch Umkristallisieren erhält man hieraus 0.04 g (1.5%) **4m**.

7-Phenylbicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien-1,6-dicarbonsäureanhydrid (**3m**):  $^1\text{H-NMR}$  (aus Gemisch mit **4m**):  $\delta$  = 2.55–2.87 (m; 4H, CH<sub>2</sub>), 5.88 (m<sub>c</sub>; 2H, 3-, 4-H), 6.48 (s; 1H, 8-H), 7.40 (m<sub>c</sub>; 5H, Ph).

1-Phenyltetracyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>4,6</sup>]octan-2,8-dicarbonsäureanhydrid (**4m**): Schmp. 150–181 °C (Essigsäure-ethylester/Hexan (1:2)). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 1.62–1.74 (m; 2H, 4-, 6-H), 2.13 (t,  $J$  = 6 Hz; 1H, 5-H), 2.16 (d,  $J$  = 13.5 Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 2.68 (ddd,  $J$  = 13.5/3/2 Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 7.26 (m; 5H, Ph). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 23.00 (CH<sub>2</sub>), 23.34 (C-4, -6), 29.66 (C-5), 48.18 (C-2, -8), 59.18 (C-1), 128.84, 129.13, 132.56, 166.53.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (252.3) Ber. C 76.18 H 4.79  
Gef. C 76.12 H 4.59

Belichtung von **1** und 3-Methoxy-1-(trimethylsilyl)-1-propin (**2n**): 12.6 g (89 mmol) **2n**<sup>16)</sup> in Dichlormethan. Man destilliert das überschüssige Alkin über eine Kolonne ab und extrahiert den Rückstand mit Essigsäure-ethylester/Hexan (1:2). Der Extrakt wird im Kugelrohr (120–150 °C/0.5–0.005 Torr) destilliert. Aus dem teilweise kristallinen Destillat lassen sich durch fraktionierende Kristallisation mit Hexan 0.20 g (7%) reines **4n** gewinnen. Die NMR-Daten für **3n** entstammten kristallinen Mischfraktionen mit **4n**. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer von **3n** freien Mischfraktion erscheinen außer den Signalen für **4n** je ein Singulett bei  $\delta$  = 0.43 (CH<sub>3</sub>) und 3.53 (OCH<sub>2</sub>), die Spuren des zu **4n** regioisomeren tetracyclischen Anhydrids zukommen können. Das in den Mutterlauge verbleibende Produkt wird, wie für **6a** beschrieben, unter Verwendung von 0.23 g (10 mmol) Natrium und 50 ml Methanol in die Diester übergeführt. Die SC (Säule 60 × 1.5 cm) der Ester an Kieselgel mit Ether/Pentan (1:1) ergibt 0.68 g einer Fraktion mit  $R_f$  = 0.55–0.66, die nach dem analytischen GC 47% **6n**, 43% **5n** sowie 6% einer nach dem MS zu diesen Estern isomeren Verbindung besteht, bei der es sich um den zu **6n** regioisomeren Ester handeln dürfte. Proben von **6n** und **5n** für die NMR-Spektroskopie werden durch präparative GC (OV 101, 200 °C) erhalten.

7-(Methoxymethyl)-8-(trimethylsilyl)bicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien-1,6-dicarbonsäureanhydrid (**3n**):  $^1\text{H-NMR}$  (aus Gemisch mit **4n**):  $\delta$  = 0.19 (s; 9H, CH<sub>3</sub>), 2.54 (m; 4H, CH<sub>2</sub>), 3.33 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 3.97 (s; 2H, CH<sub>2</sub>), 5.87 (t,  $J$  = 3 Hz; 2H, 3-, 4-H).

1-(Methoxymethyl)-5-(trimethylsilyl)tetracyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>4,6</sup>]octan-2,8-dicarbonsäureanhydrid (**4n**): Schmp. 105 °C (Hexan). —

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 0.06 (s; 9H, CH<sub>3</sub>), 1.53 (dd,  $J$  = 3/1.5 Hz; 2H, 4-, 6-H), 2.07 (d,  $J$  = 13 Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 2.43 (ddd,  $J$  = 13/3/2 Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 3.27 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 3.72 (s; 2H, CH<sub>2</sub>). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = –1.29 (CH<sub>3</sub>), 22.95 (CH<sub>2</sub>), 23.39 (C-5), 27.27 (C-4, -6), 47.41 (C-2, -8), 57.51 (C-1), 58.37 (CH<sub>3</sub>), 68.08 (CH<sub>2</sub>), 166.53.

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Si (294.4) Ber. C 61.61 H 6.89  
Gef. C 61.61 H 6.89

7-(Methoxymethyl)-8-(trimethylsilyl)bicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien-1,6-dicarbonsäure-dimethylester (**5n**): farbloses Öl. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 0.24 (s; 9H, CH<sub>3</sub>), 2.34–2.76 (m; 4H, CH<sub>2</sub>), 3.34 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 2.70 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 2.71 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 4.06 (m<sub>c</sub>; 2H, CH<sub>2</sub>), 5.71–5.85 (m; 2H, 3-, 4-H). — MS:  $m/z$  = 338 [M<sup>+</sup>].

1-(Methoxymethyl)-5-(trimethylsilyl)tetracyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>4,6</sup>]octan-2,8-dicarbonsäure-dimethylester (**6n**): farbloses Öl. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 0.12 (s; 9H, CH<sub>3</sub>), 1.46–1.56 (m; 2H, 4-, 6-H), 2.19 (d,  $J$  = 13.5 Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 2.31 (d mit Feinaufspaltung,  $J$  = 13.5 Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 3.33 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 3.72 (s; 6H, CH<sub>3</sub>), 3.99 (s; 2H, CH<sub>2</sub>). — MS:  $m/z$  = 338 [M<sup>+</sup>].

Belichtung von **1** und But-2-insäure-methylester (**2o**): 9.8 g (100 mmol) **2o** in Dichlormethan. Auf Zugabe von heißem Essigsäure-ethylester/Hexan (1:1) kristallisieren 0.41 g (17%) **4o**. Die Mutterlauge liefert bei 50–120 °C/7 Torr im Kugelrohr überschüssiges **2o**. Bei 120 °C/0.005 Torr erhält man ein mit Kristallen durchsetztes Öl, aus dem nach Zugabe von Essigsäure-ethylester/Hexan (1:1) 0.21 g eines Gemisches aus **4o** und **4p** im Verhältnis 1:3 kristallisieren. Fraktionierendes Umkristallisieren ergibt 0.07 g (3%) **4p**.

1-(Methoxycarbonyl)-5-methyltetracyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>4,6</sup>]octan-2,8-dicarbonsäureanhydrid (**4o**): Schmp. 175–176 °C (Essigsäure-ethylester/Hexan (1:1)). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 1.49 (m<sub>c</sub>; 2H, 4-, 6-H), 1.49 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 2.05 (d,  $J$  = 14 Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 2.65 (ddd,  $J$  = 14/3.5/2 Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 3.83 (s; 3H, CH<sub>3</sub>). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 15.15 (CH<sub>3</sub>), 22.50 (CH<sub>2</sub>), 28.19 (C-4, -6), 32.76 (C-5), 49.22 (C-2, -8), 53.23 (CH<sub>3</sub>), 56.14 (C-1), 165.28, 166.05.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> (248.2) Ber. C 62.90 H 4.87  
Gef. C 62.83 H 4.79

5-(Methoxycarbonyl)-1-methyltetracyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>4,6</sup>]octan-2,8-dicarbonsäureanhydrid (**4p**): Schmp. 168–169 °C (Essigsäure-ethylester/Hexan (1:1)). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 1.76 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 2.10 (d,  $J$  = 13 Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 2.36 (dd,  $J$  = 3.5/2 Hz; 2H, 4-, 6-H), 2.54 (ddd,  $J$  = 13/3.5/2 Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 3.70 (s; 3H, CH<sub>3</sub>). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 10.77 (CH<sub>3</sub>), 21.69 (CH<sub>2</sub>), 33.82 (C-4, -6), 38.91 (C-5), 46.97 (C-2, -8), 48.95 (C-1), 52.01 (CH<sub>3</sub>), 166.15, 170.02.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> (248.2) Ber. C 62.90 H 4.87  
Gef. C 62.85 H 4.72

#### CAS-Registry-Nummern

**1**: 4773-89-1 / **2a**: 74-86-2 / **2b**: 503-17-3 / **2c**: 17530-24-4 / **2d**: 14630-40-1 / **2e**: 16356-02-8 / **2f**: 762-42-5 / **2g**: 501-65-5 / **2h**: 917-92-0 / **2i**: 1066-54-2 / **2j**: 107-19-7 / **2k**: 627-41-8 / **2l**: 922-67-8 / **2m**: 536-74-3 / **2n**: 43019-55-2 / **2o**: 23326-27-4 / **3a**: 76713-78-5 / **3b**: 134055-03-1 / **3d**: 134055-04-2 / **3g**: 134055-05-3 / **3h**: 134055-06-4 / **3i**: 134055-07-5 / **3j**: 134055-08-6 / **3k**: 134055-09-7 / **3m**: 134055-10-0 / **3n**: 134055-11-1 / **4a**: 134055-12-2 / **4b**: 4576-41-4 / **4e**: 134055-13-3 / **4g**: 134055-14-4 / **4h**: 134055-15-5 / **4i**: 134055-16-6 / **4j**: 134055-17-7 / **4k**: 134055-18-8 / **4l**: 134055-19-9 / **4m**: 134055-20-2 / **4n**: 134055-21-3 / **4o**: 134055-22-4 / **4p**: 134055-23-5 / **5h**: 134055-24-6 / **5j**: 134055-25-7 / **5k**: 134055-26-8 / **5n**: 134055-27-9 / **6a**: 134055-28-0 / **6h**: 134055-29-1 / **6n**: 134055-30-4 / **7k**: 134055-31-5 / **11**: 134055-32-6

<sup>1)</sup> R. Askani, *Chem. Ber.* **98** (1965) 3618; R. Askani, H.-O. Kalinowski, B. Pelech, B. Weuste, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 2321.  
<sup>2)</sup> R. Askani, B. Pelech, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 1841.

- <sup>3)</sup> M. Takahashi, Y. Kitahara, I. Murata, T. Nitta, M. C. Woods, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 3387; K. Fujita, K. Matsui, T. Shono, *Nippon Kagaku Kaishi* **1975**, 1024 [*Chem. Abstr.* **83** (1975) 146784u].
- <sup>4)</sup> T. Tsuji, Z. Komiya, S. Nishida, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 3383.
- <sup>5)</sup> Zu Photoreaktionen von Alkinen unter Bildung von Cyclopropan-Derivaten: J. D. Coyle in *Organic Photochemistry* (A. Padwa, Hrsg.), Bd. 7, S. 1, Marcell Dekker, New York, Basel 1985; G. Koltzenburg, P. G. Fuss, J. Leitich, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 3409; S. J. Lee, S. C. Shim, *ibid.* **31** (1990) 6197; T. S. Lee, S. J. Lee, S. C. Shim, *J. Org. Chem.* **55** (1990) 4544.
- <sup>6)</sup> D. Bryce-Smith, J. E. Lodge, *J. Chem. Soc.* **1963**, 695.
- <sup>7)</sup> T. Kubota, K. Shima, H. Sakurai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun* **1971**, 360.
- <sup>8)</sup> W. Hartmann, *Chem. Ber.* **102** (1969) 3974; **104** (1971) 2864; W. Hartmann, D. Wendisch, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 2841.
- <sup>9)</sup> H. D. Scharf, J. Mattay, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 772.
- <sup>10)</sup> N. P. Sopov, V. S. Miklashevskaya, *Zh. Obshch. Khim.* **26** (1956) 1914 [*Chem. Abstr.* **51** (1957) 4968a].
- <sup>11)</sup> D. R. M. Walton, F. Waugh, *J. Organomet. Chem.* **37** (1972) 45.
- <sup>12)</sup> W. Reppe und Mitarbeiter, *Liebigs Ann. Chem.* **596** (1955) 77.
- <sup>13)</sup> W. H. Puterbaugh, M. S. Newman, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 1611.
- <sup>14)</sup> L. Brandsma, H. D. Verkruisje in *Synthesis of Acetylenes, Alkenes, and Cumulenes*, S. 55, Elsevier Publishing, Amsterdam, Oxford, New York 1981.
- <sup>15)</sup> W. Reppe und Mitarbeiter, *Liebigs Ann. Chem.* **596** (1955) 74.
- <sup>16)</sup> 3-(Trimethylsilyl)prop-2-in-1-ol nach V. Jäger in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. V/2a, S. 392, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977, und dieses verethert nach Lit.<sup>15)</sup>

[121/91]