

Kleine Ringe, 77^[1]

Erzeugung und Abfangreaktionen von Cyclobutadientetracarbonsäure-tetramethylester

Günter Maier*, Rolf Wilmes, Hansjörg Fuchs und Matthias Leinweber

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

Eingegangen am 11. Februar 1993

Key Words: Photochemistry / β -Elimination / Diels-Alder reaction / Cage compounds

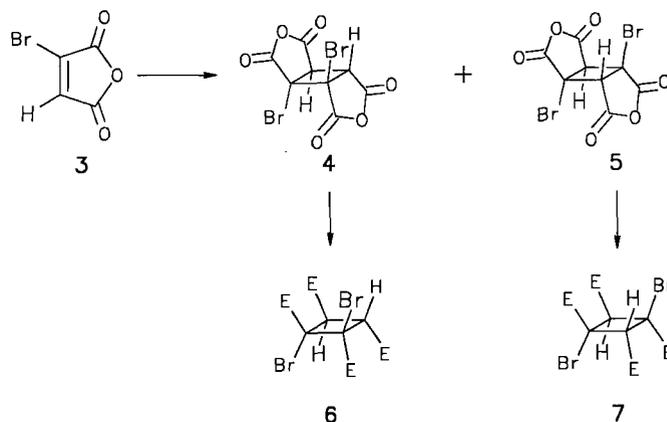
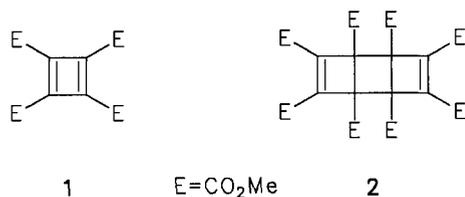
Small Rings, 77^[1]. – Generation and Trapping Reactions of Tetramethyl Cyclobutadienetetracarboxylate

Dibromocyclobutane derivatives **6** and **7** serve as precursors for the generation of the title compound **1**. In the presence of suitable reagents **1** can be trapped in Diels-Alder additions.

Photocyclization of the adducts can be used for the construction of polyfunctionalized cage compounds.

Cyclobutadientetracarbonsäure-tetramethylester (**1**) ist erstmals 1970 von Scharf und Stahlke^[2] als Zwischenstufe erzeugt und durch Bildung des Dimeren **2** und eines Tetracarboxylmolybdän-Komplexes indirekt nachgewiesen worden. Cyclobutadien **1** beansprucht in doppelter Hinsicht Interesse. Zum einen kann **1** ein idealer Baustein für die Synthese *polyfunktionalisierter* Käfig-Verbindungen sein, zum anderen können die chemischen Eigenschaften von **1** Auskunft darüber geben, inwieweit der Einfluß von elektronenabziehenden Substituenten die Reaktivität des Cyclobutadien-Ringsystems verändert. Wir haben deshalb versucht, einen ergiebigen Weg für die Darstellung von **1** zu finden und seine Chemie auszuloten. Die Ergebnisse werden hier mitgeteilt.

C-Atomen flankiert und wird deshalb stärker entschirmt sein ($\delta = 4.60$) als im Falle von **4** ($\delta = 4.30$; dasselbe Argument gilt für die Ester **6** und **7**). Zum anderen ist aus den ¹³C-Satelliten für **4** [$^1J(^{13}\text{C},\text{H}) = 164.7$, $^3J(\text{H},\text{H}) = 2.94$ Hz] eine größere H,H-Kopplungskonstante abzulesen als für **5** [$^1J(^{13}\text{C},\text{H}) = 163.6$, $^4J(\text{H},\text{H}) = 1.47$ Hz].



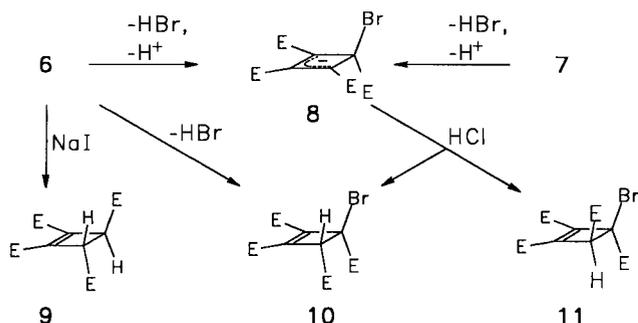
Darstellung von Cyclobutadientetracarbonsäure-tetramethylester (**1**)

Belichtung von Brommaleinsäureanhydrid **3**^[3] in Chloroform führt zur Bildung der beiden *trans*-konfigurierten Cyclobutantetracarbonsäuredianhydride **4** und **5**, wobei das 1,2-Dibrom-Dimere **4** gegenüber dem 1,3-Dibrom-Dimeren **5** bevorzugt ist. Die höhere Ausbeute an **4** deutet darauf hin, daß die Photodimerisierung zweistufig verläuft^[4]. Dann wird in der ersten Stufe bevorzugt eine Bindung zwischen den unsubstituierten C-Atomen der beiden Reaktionspartner geknüpft. Die beiden Isomeren **4** und **5** lassen sich durch Behandeln mit Dioxan leicht trennen. Als Kriterium für die Strukturzuordnung können die ¹H-NMR-Spektren dienen. Zum einen ist in **5** das H-Atom von zwei Brom-tragenden

Behandlung der einzelnen Komponenten mit Diazomethan/Methanol führt zu 1,2-Dibromcyclobutantetracarbonsäure-tetramethylester **6** bzw. zum 1,3-Dibrom-Isomeren **7**.

Um zum Zielmolekül **1** zu kommen, muß eine zweifache HBr-Eliminierung in **6** und/oder **7** erfolgen. Alle Erfahrung spricht dagegen, daß es auf diese Weise gelingen kann, ein Cyclobutadien-Derivat zu erzeugen. Umso reizvoller war es, diesen Weg zu versuchen, dies umso mehr, als beim historisch ersten – vergeblichen – Versuch zur Synthese eines Cyclobutadiens, Perkin Jr. genau dieses Prinzip (zweifache HBr-Abspaltung im 1,2-Dibrom-1,2-cyclobutandicarbonsäure-dimethylester) angewandt hat^[3]. Behandelt man den 1,2-Dibrom-Tetraester **6** mit zwei Äquivalenten Kalium-*tert*-butylat in Tetrahydrofuran bei -78°C , so tritt eine tiefdunkelrote Farbe auf. Diese verblaßt beim Auftauen all-

mählich und ist erst bei -50°C völlig verschwunden. Die Frage, ob die dunkelrote Spezies das Cyclobutadien **1** oder eventuell das Cyclobutenyl-Anion **8** ist, wird durch folgendes Experiment zugunsten von **8** beantwortet: Bläst man in die -78°C kalte dunkelrote Lösung HCl-Gas ein, tritt eine momentane Entfärbung auf. Als Produkt isoliert man nicht ein HCl-Additionsprodukt von **1**, sondern ein Gemisch der beiden *cis,trans*-isomeren Bromcyclobutan-Derivate **10** und **11**. Die Konfiguration von **10** ist dadurch belegt, daß die gleiche Substanz entsteht, wenn man den Ausgangsester **6** mit nur einem Äquivalent Base zur Reaktion bringt. Beide Bromatome in **6** lassen sich unter Einwirkung von Natriumiodid leicht eliminieren. Dabei entsteht in glatter Reaktion Cyclobuten **9**.

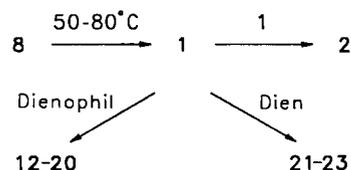


Versuche, Anion **8** bei -78°C als K-Salz NMR-spektroskopisch zu erfassen, haben keine eindeutigen Ergebnisse erbracht. Wird aber 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) als Base eingesetzt, bleibt die tiefdunkelrote Farbe des Anions bis $+50^{\circ}\text{C}$ bestehen. Die Erhöhung der Stabilität des Salzes durch das voluminöse Kation gestattet es, die NMR-Spektren von $\text{DBUH}^+\text{8}^-$ bei Raumtemperatur aufzunehmen. Diese zeigen, daß das Anion **8** keine C_2 -Symmetrie besitzt (die coplanare Anordnung der zum sp^3 -hybridisierten Ringatom diagonal stehenden Estergruppe macht die beiden Ringhälften ungleich).

Wenn unter Standard-Bedingungen (Kalium-*tert*-butylat, THF) in der Lösung bei -78°C Anion **8** vorliegt, müßte bei höherer Temperatur ein Bromid-Ion aus **8** austreten und auf diese Weise das gesuchte Cyclobutadien **1** entstehen. Als Folge davon sollte das Dimere **2** isolierbar sein. Läßt man eine Lösung von **8** langsam auftauen, findet man aber keinen Tricyclus **2**. In der Meinung, daß für diesen Mißerfolg die geringe Konzentration an **1** während des Aufwärmens verantwortlich sein könnte, haben wir eine „Temperatursprung-Methode“ angewandt, d. h. die -78°C kalte Lösung von **8** möglichst schnell auf $+80$ erwärmt (Erhitzen unter Rückfluß in THF). Bei dieser Reaktionsführung erhält man in der Tat in guter Ausbeute (56 %) das Dimere **2**.

Reaktionen von Cyclobutadien-tetracarbonsäure-tetramethylester (**1**)

Die geschilderten Befunde zeigen, daß Anion **8** bei Temperaturen oberhalb von 50°C ziemlich rasch ein Bromid-Ion abgibt. Das entstandene Cyclobutadien stabilisiert sich dann, sofern kein Abfänger vorhanden ist, durch Dimerisie-

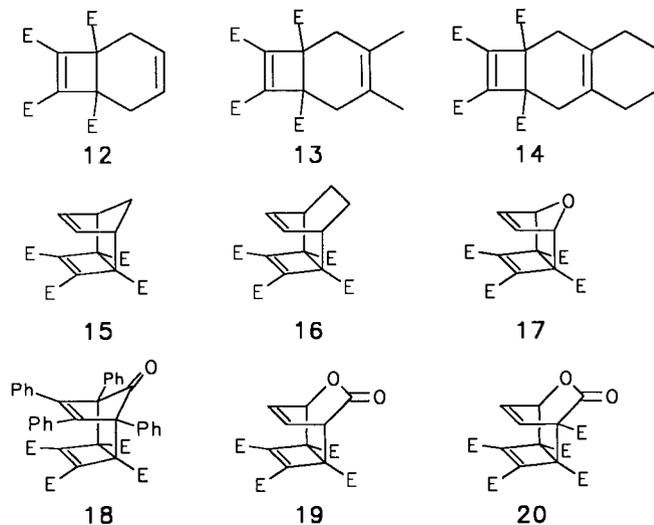


ring. Dies bedeutet, daß bei Vorliegen geeigneter Abfangreagenzien eine ganze Palette an Addukten vom Diels-Alder-Typ gebildet werden sollte. Hierfür bringt **1** eine ganz besondere Voraussetzung mit. Wie jedes Cyclobutadien kann es im Prinzip sowohl als Dienophil als auch als Dien reagieren. Da **1** ein Cyclobutadien mit Elektronendefizit ist, sollte seine Reaktivität als Dienophil (niedrigliegendes LUMO) besonders ausgeprägt sein. Dementsprechend ist mit Donor-substituierten Dienen (möglichst hochliegendes HOMO) eine glatte „normale“ Diels-Alder-Reaktion zu erwarten. Wenn **1** als Dien reagiert, sollte die Diels-Alder-Reaktion eher nach Art der „inversen“ Variante ablaufen. Jetzt müßte das Dienophil Donor-Substituenten tragen. Diese Erwartungen werden durch das Experiment bestätigt.

Reaktionen von **1** als Dienophil

Für die Bildung der Addukte ist es nicht nötig, eine hohe Stationärkonzentration an Cyclobutadien **1** zu haben. Die Erfahrung hat gezeigt, daß sich die Diels-Alder-Reaktionen bequemer durchführen lassen, wenn man nicht, wie bisher beschrieben (Methode A: Kalium-*tert*-butylat, THF, langsames Auftauen) arbeitet, sondern Substrat **6** (oder **7**) direkt bei Raumtemperatur in Chloroform in Anwesenheit des Abfangreagenzes mit 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin umsetzt (Methode B). Dabei kann Chloroform auch durch Methylenchlorid und Tetramethylpiperidin durch Triethylamin ersetzt werden (Methode C).

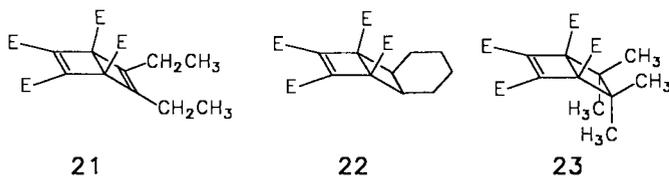
Butadien, 2,3-Dimethylbutadien, 1,2-Dimethylcyclohexan, Cyclopentadien und 1,3-Cyclohexadien bilden schon bei Raumtemperatur die Addukte **12–16**. Ein idealer Partner ist auch Furan, welches Addukt **17** liefert, desgleichen Diphenylisobenzofuran. Thiophen und Pyrrol reagieren nicht. Das Addukt **18** von Tetracyclon ist als Vorläufer von



Käfig-Verbindungen von Interesse. Dies gilt auch für die Diels-Alder-Produkte **19** und **20** von Pyron und Pyroncarbonsäureester. Bei den beiden letztgenannten Verbindungen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, bei der Darstellung des Cyclobutadiens anstatt des 1,2-Dibrom-Tetraesters **6** das 1,3-Dibrom-Isomere **7** (nach Methode B) einzusetzen.

Reaktion von **1** als Dien

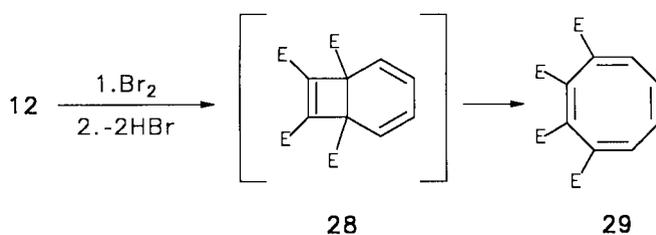
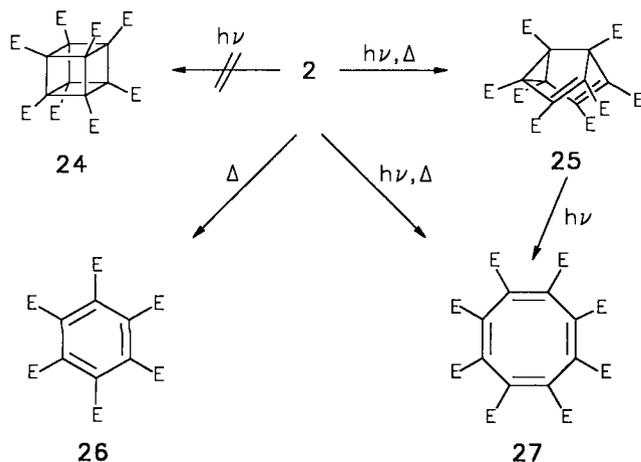
Das Partner-Dienophil muß eine Doppelbindung mit hoher Elektronendichte besitzen. Deshalb findet man mit Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure-dimethylester, Tetracyanethylen, Acetylendicarbonsäure-dimethylester usw. keine Addukt-Bildung. Diese gelingt aber mit 3-Hexin (Addukt **21**) oder Cyclohexen (*syn*- und *anti*-Addukte vom Typ **22**). In beiden Fällen, wie auch bei der Reaktion von Styrol, gehen die primären Additionsprodukte relativ leicht in die entsprechenden Benzol-Abkömmlinge über und sind deshalb nicht rein isoliert worden. Dies ist bei Bicyclus **23** unmöglich. Deshalb ist dieser bei der Umsetzung von **1** mit Tetramethylethylen faßbar.



Reaktionen des Dimeren **2**

Nachdem das Dimere **2** in größerer Menge zur Verfügung stand, bot sich an, sein photochemisches und thermisches Verhalten zu studieren. Besonders attraktiv wäre es, wenn sich **2** beim Belichten in den Cubanooctacarbonsäure-octamethylester **24** umwandeln würde. Zwar lassen sich Tricyclooctadiene normalerweise – vermutlich wegen des relativ großen Bindungsabstands^[5] – nicht durch Bestrahlen zum Cuban schließen, es gibt aber Ausnahmen^[6,7]. Andererseits ist nicht geklärt, ob **2** die *syn*- oder *anti*-Konfiguration besitzt.

Dimeres **2** geht bei Bestrahlung in Aceton langsam in zwei neue Spezies über. Keine von beiden ist Cuban **24**, vielmehr handelt es sich um den Semibullvalenooctacarbonsäure-oc-

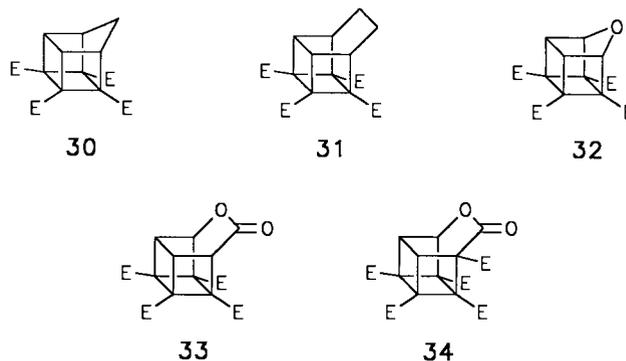


tamethylester **25**^[8,9] und das Cyclooctatetraen-Derivat **27**^[10]. Bei einer Belichtungsdauer von mehreren Tagen wandelt sich zunächst gebildetes Semibullvalen **25** weiter in **27** um. Bei der Verwendung von 254-nm-Licht ist zusätzlich Mel-lithsäure-hexamethylester **26**^[11] zu entdecken. Auch bei der Thermolyse von **2** lassen sich **25**, **27** und wenig **26** nachweisen.

Ergänzend zur Isolierung von **27** sei angemerkt, daß die geschilderten Additionsreaktionen von **1** auch andere Cyclooctatetraen-Ester leicht zugänglich machen. Einwirkung von Brom auf Butadien-Addukt **12** und anschließende doppelte HBr-Eliminierung mit DBU liefert über den Bicyclus **28** den Cyclooctatetraen-1,2,3,4-tetracarbonsäure-tetramethylester **29**, der die Reihe der schon bekannten positionsisomeren 1,2,4,6-, 1,3,5,7-^[13] und 1,2,5,6-Tetraester^[14] ergänzt.

Polyfunktionalisierte Käfigverbindungen

Wenn die tricyclischen Dienaddukte **15**–**20** die angegebene *syn*-Struktur besitzen, könnten sie bei Bestrahlung in die entsprechenden Käfigverbindungen übergehen. Lediglich bei dem Tetracyclon-Addukt **18** ist in Konkurrenz dazu eine Decarboxylierung zu erwarten^[15].



Tatsächlich liefert **18** bei Bestrahlung ein unspezifisches Produktgemisch. Die anderen Addukte unterliegen einer glatten Photocyclisierung zu den Homocuban- und Basketan-Derivaten **30**–**34**. Insbesondere die beiden Lactone **33** und **34** bieten sich als Vorstufen für die Ester von Cuban-tetracarbonsäure und Cubanpentacarbonsäure an. Die photochemische CO₂-Abspaltung aus **33** und **34** unter Ausbildung der genannten Cubane^[16] ist bisher allerdings noch nicht gelungen.

Experimenteller Teil

Belichtungsgeräte: Präparative Belichtungen: Tauschschacht-Apparatur mit einer Hanovia-(450 W)-Hg-Hochdrucklampe. – Be-

lichtungen im NMR-Rohr: Photochemischer Reaktor der Firma Gräntzel, Karlsruhe (400 W; Hg-Niederdrucklampe; Vycor-Filter) oder Hg-Hochdrucklampe HBO 200 der Firma Osram.

1,2-Dibrom-1:4,2:3-cyclobutanetracarbonsäure-dianhydrid (4) und **1,3-Dibrom-1,2:3,4-cyclobutanetracarbonsäuredianhydrid (5)**: Eine Lösung von 55.30 g (313 mmol) Brommaleinsäureanhydrid (3)^[2] in 80 ml absol. CHCl₃ wurde unter Ar in einer Tauchschicht-Apparatur 2 d unter Wasserkühlung mit Licht der Wellenlänge > 300 nm belichtet. Die hellbraune Lösung wurde abgegossen (nicht umgesetztes 3 konnte daraus durch Destillation zurückgewonnen werden). Das auskristallisierte Produkt wurde mit wasserfreiem CCl₄ gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 11.22 g (20%) durchsichtige, hellbraune, derbe Kristalle erhalten. — ¹H-NMR (CD₃CN): Singulets bei δ = 4.60 und 4.30 im Intensitäts-Verhältnis 24:76.

Die beiden Stereoisomeren konnten wie folgt voneinander getrennt werden: 5.00 g des Belichtungsproduktes wurden mit 40 ml wasserfreiem Dioxan versetzt und dann 1 d bei Raumtemp. gerührt. Der unlösliche Rückstand wurde abfiltriert und bei 80°C im Hochvakuum in einer Trockenpistole von anhaftendem Dioxan befreit. Der erhaltene Feststoff bestand aus dem 1,3-Dibromid 5, welches laut ¹H-NMR-Spektrum zu weniger als 5% durch 4 verunreinigt war. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand 2 h mit 20 ml wasserfreiem CH₂Cl₂, anschließend, nach Zugabe von 60 ml absol. Pentan, noch 1 d gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert und wie oben in der Trockenpistole von anhaftenden Lösungsmitteln befreit. Das Produkt bestand aus dem 1,2-Dibromid 4, welches zu etwa 7% durch 5 verunreinigt war.

Dianhydrid 4: Farblose Kristalle, Schmp. 245°C (Zers.). — IR (KI): $\tilde{\nu}$ = 1877 cm⁻¹, 1800 (C=O). — ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 4.30 (s). — ¹³C-NMR (CD₃CN): δ = 165.7, 164.9, 51.7, 48.5. — C₈H₂Br₂O₆ (353.9): ber. C 27.15, H 0.57; gef. C 27.39, H 0.52.

Dianhydrid 5: Farblose Kristalle, Schmp. 255°C (Zers.). — IR (KI): $\tilde{\nu}$ = 1877 cm⁻¹, 1808 (C=O). — ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 4.60 (s). — ¹³C-NMR (CD₃CN): δ = 166.9, 163.3, 56.5, 43.7. — C₈H₂Br₂O₆ (353.9): ber. C 27.15, H 0.57; gef. C 27.14, H 0.52.

1,2-Dibrom-*r*-1,t-2,t-3,c-4-cyclobutanetracarbonsäure-tetramethylester (6): 2.00 g (5.65 mmol) Anhydrid 4 wurden in 20 ml wasserfreiem Methanol mit einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure versetzt. Es trat unter leichter Erwärmung eine vollständige Lösung von 4 ein. Nach 2 h wurde portionsweise eine etherische Diazomethan-Lösung zugegeben, bis die Gelbfärbung nicht mehr verschwand. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurden 2.46 g (98%) eines braungelben Öls erhalten, welches laut ¹H-NMR-Spektrum den praktisch reinen Tetraester 6 darstellte. Behandlung des Öls mit CCl₄/Pentan (1:3) führte im Verlauf von mehreren Tagen zur Ausbildung farbloser Kristalle. Schmp. 90°C. — IR (KI): $\tilde{\nu}$ = 1750 cm⁻¹, 1735 (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.08 (s, 2H), 3.92 (s, 6H), 3.78 (s, 6H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 168.3, 166.1, 58.8, 54.2, 51.4. — C₁₂H₁₄Br₂O₈ (446.1): ber. C 32.31, H 3.16; gef. C 32.31, H 2.87.

1,3-Dibrom-*r*-1,t-2,t-3,c-4-cyclobutanetracarbonsäure-tetramethylester (7): 310 mg (0.876 mmol) Anhydrid 5 wurden zuerst mit 10 ml wasserfreiem Methanol und nach vollständiger Auflösung bei 0°C mit etherischer Diazomethanlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Anschließend wurde noch 1 h bei dieser Temp. gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden vorsichtig im Wasserstrahlvakuum bei ca. 10°C im Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand dann noch 3 h bei 0°C im Hochvakuum belassen. 235 mg (60%) gelbliches Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1753 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.42 (s, 2H), 3.85 (s, 6H), 3.84 (s,

6H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 168.0, 166.8, 58.3, 54.0, 52.6, 49.2. — C₁₂H₁₄Br₂O₈ (446.1): ber. C 32.31, H 3.16; gef. C 31.83, H 3.00.

3-Brom-*trans*-1-cyclobuten-1,2,3,4-tetracarbonsäure-tetramethylester (10): Nach der Einleitung von gasförmigem Chlorwasserstoff in eine Lösung des Anions 8 bei -78°C bis zum Verschwinden der Rotfärbung wurde ein Gemisch der Cyclobutene 10 und 11 in einer Gesamtausbeute von 69% isoliert. 10 und 11 lagen im Verhältnis 40:60 vor, wie durch die Integration der beiden C-H-Signale im ¹H-NMR-Spektrum bei δ = 4.19 und 4.29 ermittelt werden konnte. Behandlung dieses Gemisches mit Benzol/Pentan (3:1) führte zur Abscheidung des Isomeren 10 in farblosen Kristallen. Es gelang nicht, aus der überstehenden Lösung 11 in reiner Form zu isolieren, da sich dieses beim Entfernen des Lösungsmittels langsam zu zersetzen begann. — Einfacher und in höherer Ausbeute ließ sich 10 auf folgendem Wege darstellen: 295 mg (0.66 mmol) Tetraester 6 in 8 ml wasserfreiem THF wurden bei -78°C unter Ar langsam mit einer Lösung von 76 mg (0.68 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 4 ml wasserfreiem THF versetzt. Die hellrote Lösung wurde anschließend noch 1 h bei dieser Temp. gerührt. Nach Erwärmung auf Raumtemp. wurde das THF entfernt und der Rückstand mit 10 ml CH₂Cl₂ behandelt. Nach Filtrieren wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand im Hochvakuum von letzten Lösungsmittelresten befreit. Es blieb ein hellgelber Feststoff zurück, der nach dreitägiger Behandlung mit Benzol/Pentan (3:1) 223 mg (93%) farblose Kristalle lieferte. Schmp. 107°C. — IR (KI): $\tilde{\nu}$ = 1750 cm⁻¹ (C=O), 1670 (C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.19 (s, 1H), 3.89 (s, 3H), 3.87 (s, 3H), 3.86 (s, 3H), 3.78 (s, 3H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 166.9, 165.8, 159.7, 158.7, 142.3, 139.8, 58.7, 54.2, 53.9, 52.8, 52.6, 52.3. — C₁₂H₁₃BrO₈ (365.1): ber. C 39.47, H 3.59; gef. C 39.31, H 3.49.

***trans*-1-Cyclobuten-1,2,3,4-tetracarbonsäure-tetramethylester (9)**: 600 mg (1.35 mmol) 6 wurden in 5 ml wasserfreiem Aceton zu einer Lösung von 900 mg NaI (6.0 mmol) in 20 ml wasserfreiem Aceton gegeben. Sofortige Rotbraunfärbung, die sich nach 1stdg. Erhitzen unter Rückfluß noch verstärkte. Nach Verdampfen des Acetons wurde der dunkelbraune Rückstand mit 20 ml CH₂Cl₂ und dann mit 20 ml H₂O versetzt, anschließend unter kräftigem Rühren festes Natriumthiosulfat portionsweise bis zur Entfärbung zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit MgSO₄ getrocknet. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Ausb. 390 mg (100%) 9 als gelbes Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1735 cm⁻¹ (C=O), 1652 (C=C). — ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 3.85 (s, 2H), 3.80 (s, 6H), 3.73 (s, 6H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 169.3, 160.0, 141.2, 52.7, 52.5, 45.8. — MS (70 eV), *m/z* (%): 286 [M⁺], 255, 254 (100), 227, 226, 223, 199, 183, 167, 153, 140, 137, 75, 59. — C₁₂H₁₄O₈ (286.2): ber. C 50.35, H 4.93; gef. C 49.69, H 4.90.

Reaktion von 6 mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU): Eine Lösung von 55 mg (0.12 mmol) 1,2-Dibrom-Tetraester 6 in 0.5 ml wasserfreiem CDCl₃ wurde unter Ar in ein ausgeheiztes NMR-Röhrchen gegeben und dann bei Raumtemp. mit einer Lösung von 71 mg (0.5 mmol) DBU in 0.1 ml wasserfreiem CDCl₃ versetzt. Nach 1 h wurde die dunkelrote Lösung im 400-MHz-Spektrometer untersucht. Die Spektren zeigten neben Signalen für DBU solche für das Kation DBUH⁺ und Anion 8⁻.

DBU-Salz (DBUH⁺8⁻): ¹H-NMR (CDCl₃): Anion 8⁻: δ = 4.20 (s, 3H, OCH₃), 4.09 (s, 3H, OCH₃), 4.06 (s, 3H, OCH₃), 3.83 (s, 3H, OCH₃). — Kation DBUH⁺: δ = 7.89 (s, 1H, NH), 3.83 (m, 4H, CH₂), 3.72 (m, 2H, CH₂), 2.80 (m, 2H, CH₂), 2.44 (m, 2H, CH₂), 2.05 (m, 6H, CH₂). — ¹³C-NMR (CDCl₃): Anion 8⁻: δ = 166.0, 165.6, 165.2, 165.1, 141.6, 125.8, 104.8, 94.2, 52.4, 51.8, 51.4, 49.6. — DBUH⁺: δ = 179.4, 54.4, 48.7, 43.4, 31.9, 27.8, 25.2, 22.3, 20.1.

Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octa-3,7-dien-1,2,3,4,5,6,7,8-octacarbonsäure-octamethylester (2): 178 mg (0.40 mmol) Tetraester **6** in 3 ml wasserfreiem THF wurden in einem Schlenkrohr unter Ar bei -78°C langsam mit einer Lösung von 99 mg Kalium-*tert*-butylat (0.88 mmol) in 3 ml wasserfreiem THF versetzt. Nach der Zugabe wurde die tiefdunkelrote Lösung noch 30 min gerührt und dann in ein 80°C heißes Ölbad gebracht, wobei eine rasche Farbänderung nach hellbraun erfolgte. Es wurde anschließend noch 4 h unter Rückfluß erhitzt, danach das THF i. Vak. entfernt und der Rückstand 1 h mit 10 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 gerührt. Die unlöslichen Bestandteile wurden abfiltriert, und das Filtrat wurde eingeeengt, wobei verunreinigtes Dimeres **2** anfiel. Chromatographie über eine 60 cm lange Säule ($d = 2.5$ cm) an SiO_2 mit Aceton/Ether/Methanol (20:2:1) lieferte relativ sauberes Dimeres **2**, welches nach Zugabe von wenig Methanol als farblose Feststoff anfiel, 59 mg (52%). Schmp. 168°C (Lit.^[2]; 158°C). — IR (KI): $\tilde{\nu} = 1750\text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1640 (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.86$ (s, 12H), 3.70 (s, 12H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 165.2, 159.6, 141.9, 58.9, 52.8, 52.4$. — $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_{16}$ (568.4): ber. C 50.71, H 4.25; gef. C 50.71, H 4.13.

Bicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien-1,6,7,8-tetracarbonsäure-tetramethylester (12): Methode C: 1.25 g (2.80 mmol) **6** und 20 ml wasserfreies CH_2Cl_2 wurden in ein Schlenkrohr gegeben, in dem sich bereits 2.34 g (43.0 mmol) einkondensiertes Butadien bei -20°C befanden. Nun wurden 2 ml (14.0 mmol) wasserfreies Triethylamin zugegeben, anschließend ließ man 6 h bei 0°C und dann noch 1 h bei Raumtemp. stehen. Die Lösung wurde zweimal mit je 20 ml 2 N HCl und einmal mit 20 ml H_2O ausgeschüttelt, anschließend mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile beließ man den Rückstand noch einige Zeit im Hochvakuum, wobei 817 mg (86%) rotbraunes Öl zurückblieben. Durch Behandlung mit Petrolether (50/70) wurden Kristalle erhalten, Schmp. 83°C . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.73$ (2H, m), 3.76 (6H, s), 3.65 (6H, s), 2.67 (4H, m). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 171.0, 160.3, 140.3, 125.7, 58.0, 52.5, 52.1, 27.4$. — $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_8$ (338.3): ber. C 56.80, H 5.36; gef. C 56.63, H 5.27.

3,4-Dimethylbicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien-1,6,7,8-tetracarbonsäure-tetramethylester (13): Methode A: 0.33 mg (0.74 mmol) **6** wurden in 5 ml wasserfreiem THF in einem ausgeheizten 25-ml-Schlenkrohr unter Ar bei -78°C langsam mit einer Lösung von 166 mg (1.48 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 5 ml wasserfreiem THF versetzt. Nach der Zugabe wurde noch 15 min gerührt, dann wurden 2 ml (17.7 mmol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien langsam zugetropft. Diese Mischung ließ man in ca. 12 h langsam auf Raumtemp. kommen, entfernte das Lösungsmittel und versetzte den Rückstand mit 10 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 . Nachdem die unlöslichen Salze abfiltriert worden waren, wurde das Filtrat vom Solvens befreit. Das zurückbleibende rotbraune Öl wurde der Säulenchromatographie unterworfen (SiO_2 , Ether). 95 mg (35%) farbloses Öl wurden erhalten, welches langsam Kristalle ausbildete. Durch mehrtägiges Stehenlassen mit Pentan bildeten sich große, tafelförmige Kristalle aus, Schmp. 94°C . — IR (KI): $\tilde{\nu} = 1742\text{ cm}^{-1}, 1728$ (C=O), 1705, 1640 (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.78$ (s, 6H), 3.65 (s, 6H), 2.55 (m, 4H), 1.68 (s, 6H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 171.1, 160.5, 140.3, 124.8, 58.4, 52.4, 52.1, 34.1, 19.3$. — $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_8$ (366.4): ber. C 59.01, H 6.05; gef. C 59.02, H 5.93.

Bei Anwendung von Methode C war die Ausbeute praktisch quantitativ.

Tricyclo[8.2.0.0^{3,8}]dodeca-3(8),11-dien-1,10,11,12-tetracarbonsäure-tetramethylester (14): Darstellung analog zu **13**; Ausb. 53%, Schmp. 99°C . — IR (KI): $\tilde{\nu} = 1742\text{ cm}^{-1}, 1727$ (C=O), 1710, 1657 (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.78$ (s, 6H), 3.65 (s, 6H), 2.60–2.47 (m, 4H), 2.20–1.20 (m, 8H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta = 171.2, 160.5, 140.4, 127.3, 58.4, 52.4, 52.1, 32.9, 30.1, 22.9$. — $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_8$ (392.4): ber. C 61.21, H 6.16; gef. C 61.36, H 6.03.

endo-Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-2,3,4,5-tetracarbonsäure-tetramethylester (15): Darstellung analog zu **17**; Ausb. 86%, Schmp. 87°C . — IR (KI): $\tilde{\nu} = 1737\text{ cm}^{-1}, 1728$ (C=O), 1712, 1645 (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.10$ (m, 2H), 3.80 (s, 6H), 3.72 (s, 6H), 3.27 (m, 2H), 2.70 (m, 1H), 2.10 (m, 1H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 170.8, 160.6, 144.0, 136.7, 63.6, 56.7, 52.7, 52.3, 47.2$. — $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_8$ (350.3): ber. C 58.28, H 5.17; gef. C 57.93, H 5.01.

endo-Tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]deca-3,7-dien-2,3,4,5-tetracarbonsäure-tetramethylester (16): Darstellung analog zu **17**; Ausb. 88%, Schmp. 92°C . — IR (KI): $\tilde{\nu} = 1760\text{ cm}^{-1}, 1745$ (C=O), 1670 (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.14$ (m, 2H), 3.80 (s, 6H), 3.66 (s, 6H), 3.16 (m, 2H), 2.18 (m, 2H), 1.37 (m, 2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 170.2, 160.6, 141.5, 132.5, 58.2, 52.3, 52.1, 36.6, 20.2$. — $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_8$ (364.4): ber. C 59.34, H 5.53; gef. C 58.75, H 5.52.

endo-9-Oxatricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-2,3,4,5-tetracarbonsäure-tetramethylester (17): Methode B: Eine Lösung von 212 mg (0.48 mmol) **6** in 2 ml wasserfreiem CHCl_3 wurde mit 0.5 ml (6.90 mmol) Furan sowie 0.5 ml (3.00 mmol) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (TMP) versetzt. Im Verlaufe von 2 d hatten sich aus der nunmehr rötlichen Lösung farblose Kristalle ($\text{TMP} \cdot \text{HBr}$) abgeschieden. Nach Zugabe von 10 ml CH_2Cl_2 wurde dreimal mit je 30 ml 0.5 N HCl, anschließend einmal mit 30 ml H_2O ausgeschüttelt, um nicht umgesetztes TMP zu entfernen. Die organische Phase wurde mit MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach Trocknen des Rückstands im Hochvakuum wurden 160 mg (96%) Additionsprodukt **17** in analysenreiner Form als gelbbraunes Öl erhalten. Behandlung des Öls mit Benzol/Petrolether (1:4) führte im Verlauf mehrerer Tage zur Bildung farbloser Kristalle, Schmp. 97°C . — IR (KI): $\tilde{\nu} = 1740\text{--}1708\text{ cm}^{-1}$ (C=O und C=C), 1644 (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.27$ (m, 2H), 5.27 (m, 2H), 3.77 (s, 6H), 3.73 (s, 6H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 169.1, 160.0, 145.5, 135.0, 81.4, 62.2, 53.0, 52.5$. — $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_9$ (352.3): ber. C 54.55, H 4.58; gef. C 53.72, H 4.34.

1,6-Diphenyl-7,8-benzo-endo-9-oxatricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-2,3,4,5-tetracarbonsäure-tetramethylester: Analog zu Furan reagierte auch Diphenylisobenzofuran. Methode A: 350 mg (0.79 mmol) **6** gaben mit 177 mg (1.58 mmol) Kalium-*tert*-butylat und 221 mg (0.81 mmol) Diphenylisobenzofuran 402 mg (92%) Addukt, Schmp. 165°C (Zers.). — IR (KI): $\tilde{\nu} = 1755\text{ cm}^{-1}, 1730$ (C=O), 1650, 1545 (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.84$ (m, 4H), 7.46 (m, 4H), 7.34 (m, 2H), 7.13 (m, 2H), 7.01 (m, 2H), 3.77 (s, 6H), 3.38 (s, 6H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 167.8, 160.6, 144.3, 143.9, 136.0, 128.3, 127.9, 127.7, 126.0, 121.2, 91.3, 69.4, 52.4, 52.3$. — $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}_9$ (554.6): ber. C 69.31, H 4.73; gef. C 69.14, H 4.48.

9-Oxo-1,6,7,8-tetraphenyl-endo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]deca-3,7-dien-2,3,4,5-tetracarbonsäure-tetramethylester (18): Darstellung nach Methode B; Ausb. 37%, farbloser Feststoff, Schmp. 198°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1815\text{ cm}^{-1}, 1750, 1745$ (C=O), 1610 (C=C), 1505, 1452, 1440, 710. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.69$ (m, 4H), 7.28 (m, 4H), 7.20 (m, 2H), 6.93 (m, 2H), 6.83 (m, 4H), 6.58 (m, 4H), 3.79 (s, 6H), 3.47 (s, 6H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 191.5, 168.3, 160.5, 143.8, 140.7, 133.5, 133.3, 130.4, 130.2, 127.9, 127.3, 127.2, 127.2, 68.9, 63.2, 52.7, 52.4$. — $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}_9$ (668.7): ber. C 73.64, H 4.82; gef. C 73.50, H 4.48.

8-Oxo-endo-7-oxatricyclo[4.2.2.0^{2,5}]deca-3,9-dien-2,3,4,5-tetracarbonsäure-tetramethylester (19): Darstellung nach Methode B mit 1,3-Dibrom-Tetraester **7** als Ausgangssubstanz. Ausb. 70%, farbloser Feststoff, Schmp. 132°C (Zers.). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 1770\text{--}1730\text{ cm}^{-1}$ (br., C=O), 1665 (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.51$ (ddd,

1 H, $J = 7.5, 5.2, 1.5$ Hz), 6.43 (ddd, 1 H, $J = 7.5, 6.4, 2.2$ Hz), 5.75 (dd, 1 H, $J = 5.2, 2.2$ Hz), 3.97 (dd, 1 H, $J = 6.4, 1.5$ Hz), 3.86 (s, 3 H), 3.83 (s, 3 H), 3.78 (s, 3 H), 3.77 (s, 3 H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 169.2, 168.3, 166.7, 159.7, 159.3, 141.4, 141.3, 131.6, 131.5, 75.1, 59.4, 53.4, 52.9$ (2 C), 52.7, 52.7, 48.0. — $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_{10}$ (380.3): ber. C 53.69, H 4.24; gef. C 53.22, H 4.26.

8-Oxo-endo-7-oxatricyclo[4.2.2.0^{2,5}]deca-3,9-dien-1,2,3,4,5-pentacarbonsäure-pentamethylester (20): Darstellung nach Methode B mit 1,3-Dibrom-Tetraester 7 als Ausgangssubstanz. Ausb. 60%, farblos feststoff, Schmp. 130–133°C (Zers.). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 1755$ cm^{-1} (br., C=O), 1660 (C=C). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 6.76$ (dd, $J = 7.7, 2.2$ Hz), 6.53 (dd, 1 H, $J = 7.7, 5.2$ Hz), 5.82 (dd, 1 H, $J = 5.2, 2.2$ Hz), 3.91 (s, 3 H), 3.83 (s, 3 H), 3.81 (s, 3 H), 3.80 (s, 3 H), 3.78 (s, 3 H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 167.7, 166.4, 166.3, 165.4, 159.8, 159.1, 141.2, 140.4, 132.5, 130.2, 75.1, 73.6, 62.1, 60.6, 53.7, 53.5, 53.3, 53.0, 52.7$. — MS (70 eV), m/z (%): {396, 395, 394 [$\text{M}^+ - \text{CO}_2$]}, 366, 363, 362, 335, 301, 300, 271, 270, 269, 255, 245, 212, 211, 183, 171, 154, 152, 151, 143, 124, 111, 105, 96, 84, 75, 59, 44 (100). — $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_{12}$ (438.3): ber. C 52.06, H 4.14; gef. C 52.08, H 4.26.

5,6-Diethylbicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien-1,2,3,4-tetracarbonsäure-tetramethylester (21): Darstellung nach Methode B. NMR-spektroskopischer Nachweis (im Gemisch mit Benzol-Derivat). Farblos feststoff. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.84$ (s, 6H), 3.71 (s, 6H), 2.34 (q, 4H), 1.00 (t, 6H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 167.6, 161.0, 146.7, 146.5, 52.4, 52.3, 45.8, 21.0, 11.1$.

5,6-Diethyl-1,2,3,4-benzoltetracarbonsäure-tetramethylester: Farblos feststoff, Schmp. 169°C (Zers.). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 1750$ cm^{-1} (C=O), 1650 (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.89$ (s, 6H), 3.83 (s, 6H), 2.73 (q, 4H), 1.20 (t, 6H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 168.1, 166.7, 143.6, 135.0, 129.1, 53.0, 52.7, 23.5, 15.5$. — $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_8$ (366.4): ber. C 59.01, H 6.05; gef. C 58.96, H 6.24.

Tricyclo[4.4.0.0^{2,5}]dec-3-en-2,3,4,5-tetracarbonsäure-tetramethylester (22) (exo/endo-Gemisch): Darstellung nach Methode B. Abtrennung von Benzol-Derivat durch Chromatographie (SiO_2 ; Ether/Aceton/Methanol 20:10:1). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 171.5, 171.0, 168.3, 165.4, 136.2, 126.9, 52.8, 52.8, 52.6, 52.5, 52.4, 52.3, 46.4, 40.6, 31.1, 24.9, 22.2, 21.8$.

5,6,7,8-Tetrahydro-1,2,3,4-naphthalintetracarbonsäure-tetramethylester: Farblos feststoff, Schmp. 128°C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.89$ (s, 6H), 3.84 (s, 6H), 2.81 (m, 4H), 1.79 (m, 4H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 167.7, 166.7, 138.8, 134.7, 128.4, 52.9, 52.7, 27.5, 21.8$. — $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_8$ (364.4): ber. C 59.34, H 5.53; gef. C 59.08, H 4.88.

Biphenyl-2,3,4,5-tetracarbonsäure-tetramethylester: Darstellung nach Methode B mit Styrol als Abfänger. Ausb. 52%, Schmp. 151°C. — IR (KI): $\tilde{\nu} = 1745$ cm^{-1} (C=O), 1605, 1500 (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.10$ (s, 1H), 7.44 (m, 1H), 7.42 (m, 2H), 7.33 (m, 2H), 3.96 (s, 3H), 3.92 (s, 3H), 3.89 (s, 3H), 3.60 (s, 3H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 167.4$ (2 C), 165.7, 164.9, 142.2, 138.0, 136.7, 134.1, 134.0, 130.1, 128.6 (2 C), 128.2, 128.1, 53.2, 53.0, 52.9, 52.6. — $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_8$ (386.4): ber. C 62.18, H 4.70; gef. C 62.55, H 4.64.

5,5,6,6-Tetramethylbicyclo[2.2.0]hex-2-en-1,2,3,4-tetracarbonsäure-tetramethylester (23): Darstellung nach Methode B. HPLC-Trennung (Ether/Hexan 40:60). Ausb. 31%, farblos feststoff, Zers. ab 250°C. — IR (KI): $\tilde{\nu} = 1730$ cm^{-1} (C=O), 1650 (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.83$ (s, 6H), 3.67 (s, 6H), 1.29 (s, 6H), 1.10 (s, 6H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 167.9, 160.9, 143.7, 60.2, 52.2, 51.8, 41.7, 23.6, 22.3$. — $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_8$ (368.4): ber. C 58.69, H 6.57; gef. C 58.05, H 6.35.

Belichtung des Dimeren 2: Die Belichtung erfolgte entweder in einem Duran-NMR-Rohr in Aceton mit Licht der Wellenlänge

> 300 nm oder in einem Quarz-NMR-Rohr mit 254-nm-Licht in Aceton oder Chloroform bei Raumtemp. Nach 3 d waren die NMR-Signale von 25 und 27 (bei kurzweiliger Bestrahlung auch von 26) deutlich zu erkennen.

Thermolyse des Dimeren 2: In einer Sublimationsapparatur wurde 2 bei 0.1 Torr auf 140°C erhitzt. Die am Kühlfinger abgeschiedene Substanz bestand laut NMR-spektroskopischer Analyse aus 2, viel ($\approx 50\%$) Semibullvalen 25, wenig ($\approx 5\%$) Cyclooctatetraen 27 und Spuren von Mellihsäureester 26. Die Abtrennung von 25 und 27 erfolgte mittels HPLC.

Semibullvalen-1,2,3,4,5,6,7,8-octacarbonsäure-octamethylester (25): Farblos feststoff, Subl.-P. 135°C/0.1 Torr, Schmp. 163°C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), Mittelungsspektrum¹⁹: $\delta = 3.84$ (s, 6H), 3.82 (s, 12H), 3.75 (s, 6H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), Mittelungsspektrum: $\delta = 163.4, 162.5, 162.5, 133.7, 101.4, 70.9, 53.1, 53.0, 52.8$. — $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_{16}$ (568.4): ber. C 50.71, H 4.26; gef. C 50.51, H 4.09.

Cyclooctatetraen-1,2,3,4,5,6,7,8-octacarbonsäure-octamethylester (27): Farblos feststoff, Schmp. 198°C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.80$ (s). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 163.1, 136.5, 53.2$. — $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_{16}$ (568.4): ber. C 50.71, H 4.26; gef. C 50.89, H 4.24.

Pentacyclo[4.3.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]nonan-2,3,4,5-tetracarbonsäure-tetramethylester (30): 40 mg (0.11 mmol) 15 wurden in 0.5 ml wasserfreiem [D_6]Aceton im Duran-NMR-Rohr 4 h belichtet ($\lambda > 300$ nm). Das Ausgangsprodukt war nach dieser Zeit vollständig in das Homocuban 30 übergeführt. Das nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhaltene blaßgelbe Öl wurde destilliert (120°C/10⁻² Torr). Man erhielt ein farbloses Öl, welches nach mehrtägigem Stehenlassen mit Petrolether (50/70) farblose, büschelförmige Kristalle gab, Schmp. 86°C. — IR (KI): $\tilde{\nu} = 1747$ cm^{-1} , 1725 (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.63$ (s, 6H), 3.61 (s, 6H), 3.43 (m, 4H), 1.97 (m, 2H). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 168.4, 167.8, 59.6, 52.5, 52.1, 51.9, 46.8, 43.9, 41.7$. — $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_8$ (350.3): ber. C 58.28, H 5.17; gef. C 58.32, H 4.99.

Pentacyclo[4.4.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]decan-2,3,4,5-tetracarbonsäure-tetramethylester (31): Eine Lösung von 53 mg (0.15 mmol) 16 in 2.5 ml wasserfreiem [D_6]Aceton wurde 5 h belichtet ($\lambda > 300$ nm). Es hatte sich in quantitativer Ausb. das Basketan 31 gebildet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde ein gelbes Öl erhalten, welches durch Behandlung mit Benzol/Petrolether (50/70) (1:2) nach mehreren Tagen farblose Kristalle ausbildete, Schmp. 165°C (Zers.). — IR (KI): $\tilde{\nu} = 1740$ cm^{-1} (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.72$ (s, 6H), 3.70 (s, 6H), 3.31 (m, 2H), 3.22 (m, 2H), 1.77 (m, 2H), 1.52 (m, 2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 169.3, 167.3, 55.3, 53.6, 52.0, 51.9, 37.3, 34.6, 14.2$. — $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_8$ (364.4): ber. C 59.34, H 5.53; gef. C 59.59, H 5.52.

9-Oxapentacyclo[4.3.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]nonan-2,3,4,5-tetracarbonsäure-tetramethylester (32): 124 mg (0.38 mmol) 17 wurden in 0.5 ml wasserfreiem [D_6]Aceton im NMR-Rohr 24 h belichtet ($\lambda > 300$ nm). Es hatte sich in praktisch quantitativer Umsetzung das Homocuban 32 gebildet. Durch Sublimation (120°C/10⁻² Torr) konnten 110 mg (90%) farblos feststoff erhalten werden, Schmp. 125°C. — IR (KI): $\tilde{\nu} = 1735$ cm^{-1} (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.40$ (m, 2H), 3.63 (s, 12H), 3.52 (m, 2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 167.0, 166.3, 80.1, 61.5, 52.4, 52.2, 48.0, 43.4$. — $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_9$ (352.3): ber. C 54.55, H 4.58; gef. C 54.04, H 4.82.

10-Oxo-9-oxapentacyclo[4.4.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]decan-2,3,4,5-tetracarbonsäure-tetramethylester (33): Eine Lösung von 73 mg (0.192 mmol) 19 in 1 ml wasserfreiem CDCl_3 wurde im NMR-Rohr 48 h belichtet (Wellenlänge > 300 nm). Es bildete sich in fast quantitativer Ausb. das Käfigmolekül 33. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen verblieb eine dunkelgelbe, feste Substanz. Ausb.

nach chromatographischer Reinigung: 54 mg (0.14 mmol, 74%), farblos, Schmp. 165 °C (Zers.). – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1750 (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.60 (dd, 1 H, *J* = 6.5, 0.7 Hz), 3.98 (d, 1 H, *J* = 6.1 Hz), 3.79 (s, 3 H), 3.78 (s, 3 H), 3.775 (s, 3 H), 3.77 (s, 3 H), 3.70 (m, 2 H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 166.0, 165.8, 165.6, 165.5, 165.3, 71.3, 55.3, 55.1, 53.8, 52.9, 52.6, 52.6, 51.5, 48.2, 39.7, 38.7, 37.1. – C₁₇H₁₆O₁₀ (380.3): ber. C 53.69, H 4.24; gef. C 53.25, H 4.07.

10-Oxo-9-oxapentacyclo[4.4.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]decan-1,2,3,4,5-pentacarbonsäure-pentamethylester (**34**): 77 mg (0.18 mmol) **20** wurden analog zu **19** in 1.5 ml wasserfreiem CDCl₃ im NMR-Rohr 72 h belichtet (Wellenlänge > 300 nm). Ausb. nach chromatographischer Reinigung (SiO₂, Ether/Pentan 10:1) 48 mg **34** (62%), farblos, Schmp. 163 °C (Zers.). – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1740 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.62 (d, 1 H, *J* = 7.1 Hz), 4.03 (d, 1 H, *J* = 7.1 Hz), 3.89 (s, 3 H), 3.80 (s, 3 H), 3.78 (s, 3 H), 3.76 (s, 3 H), 3.75 (s, 3 H), 3.74 (t, 1 H, *J* = 7.1 Hz). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 165.7, 165.5, 165.1, 164.9, 164.5, 163.3, 70.0, 56.3, 55.3, 55.2, 54.9, 53.7, 53.2, 53.0, 52.8, 52.7, 52.7, 41.4, 38.3. – C₁₉H₁₈O₁₂ (438.3): ber. C 52.06, H 4.14; gef. C 51.88, H 3.99.

^[1] 76. Mitteilung: G. Maier, R. Wilmes, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1823–1826, vorstehend.

- ^[2] H. D. Scharf, K. R. Stahlke, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 835; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 810.
- ^[3] W. H. Perkin, Jr., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1893**, *26*, 2243; *J. Chem. Soc.* **1894**, 950; zitiert in: M. P. Cava, M. J. Mitchell, *Cyclobutadiene and Related Compounds*, Academic Press, New York, **1967**, S. 3.
- ^[4] W. Mayer, D. Wendisch, L. Born, W. Hartmann, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1287–1296.
- ^[5] Zusammenfassung: G. Maier, *Valenzisomerisierungen*, Verlag Chemie, Weinheim, **1972**, S. 154.
- ^[6] L. F. Pelosi, W. T. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4311–4312.
- ^[7] R. Gleiter, M. Karcher, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 851–852; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *100*, 840.
- ^[8] R. LeGoff, R. B. LaCount, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 2333–2335.
- ^[9] J. C. Kauer, H. E. Simmons, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 2720–2726.
- ^[10] Zitiert in P. A. Herland, P. Hodge, *Synthesis* **1982**, 223–225.
- ^[11] R. Diercks, H. tom Dieck, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1984**, *39*, 180–184.
- ^[12] J. R. Leto, M. F. Leto, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2944–2951.
- ^[13] H. Prinzbach, J. Rivier, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 1102–1103; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 1069.
- ^[14] T. Sakakibara, S. Nishimura, K. Kimura, S. Fujioka, Y. Odaira, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 4719–4722.
- ^[15] In Analogie zu dem Octamethyl-Derivat: G. Maier, U. Mende, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 532; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *537*; *Tetrahedron Lett.* **1969**, 3155–3158.
- ^[16] Vgl. Zusammenfassung über Cubane: P. E. Eaton, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1447–1462; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1421.

[50/93]