

[3] Dargestellt aus Quadricyclanon durch Wittig-Reaktion in THF zu 3-Methylen-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (50%) [Kp=143°C; NMR (CCl₄): τ =4.95 (s), 8.17 (d), 8.52 ppm (t) wie 2:4:2; IR: 3075, 1680, 1232, 748 cm⁻¹] und Norbornadien-Palladiumchlorid-katalysierte Umlagerung zu (1). Nach gaschromatographischer Abtrennung 40% Ausbeute [Kp=119°C; NMR (CCl₄): τ =3.28 (t), 6.26 (p), 6.48 (s) wie 4:2:2; UV (CH₃OH): Schulter 235 nm (ϵ =60); IR: 3070, 2995, 1685, 1665, 850, 730, 720, 623 cm⁻¹; m/e=104, 103, 78.

[4] M. J. Goldstein u. R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6193 (1971).

[5] E. Heilbronner u. H. D. Martin, Helv. Chim. Acta, im Druck, diskutieren diesen Wechselwirkungstyp ausführlich an einem Derivat von (1), vgl. H. D. Martin u. B. Forster, Angew. Chem. 84, 65 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 54 (1972).

[6] P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner u. V. Hornung, Helv. Chim. Acta 52, 1745 (1969).

[7] Das 9-Methylen-bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien sollte entgegengesetzt polarisiert sein, was derzeit untersucht wird.

[8] Dargestellt aus 7-Norbornanon durch Wittig-Reaktion in THF [Kp=118.5°C; NMR (CCl₄): τ =5.55 (s), 7.75 (p), 8.55 ppm (m) wie 2:2:8; IR: 1675, 885, 685 cm⁻¹].

[9] K. Hatada, K. Nagata u. H. Yuki, Bull. Chem. Soc. Japan 43, 3195, 3267 (1970); vgl. R. C. Haddon, V. R. Haddon u. L. M. Jackman, Fortschr. Chem. Forsch. 16, 103 (1971).

[10] J. B. Grutzner, M. Jautelat, J. B. Dence, R. A. Smith u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 92, 7107 (1970).

[11] J. A. Pople u. D. L. Beveridge: Approximate Molecular Orbital Theory. McGraw-Hill, New York 1970.

[12] Die Hel (584 Å)-Photoelektronenspektren wurden mit einem PS 16 Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer Ltd., Beaconsfield (England), aufgenommen.

[13] M. J. S. Dewar: The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry. McGraw-Hill, New York 1969.

[14] U. Weidner u. A. Schweig, J. Organometal. Chem., im Druck.

Sigmatrope [1,5]-Esterverschiebungen^[**]

Von Peter Schmidt, Reinhard W. Hoffmann und Jutta Backes^[*]

Herrn Professor B. Helferich zum 85. Geburtstag gewidmet

Umlagerungen unter Wanderung einer Estergruppe haben in jüngster Zeit an Interesse gewonnen^[1]. So wurden kürzlich sigmatrope [1,5]-Esterverschiebungen am 1,3-Cyclohexadien-Gerüst beschrieben^[2], die allerdings erst oberhalb von 300°C einsetzen. Wir fanden jetzt eine Esterverschiebung, die bereits bei 100°C abläuft.

Pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentadien (1)^[3] ergab bei der Alkylierung mit Silberoxid und Jodessigsäuremethylester oder -äthylester in siedendem Benzol 71% (2a) [Fp=87 bis 88°C; NMR (CDCl₃): Singulets bei τ =6.15, 6.20, 6.28, 6.38, 6.44 ppm wie 6:6:3:3:2, M⁺ bei m/e=428, M⁺-OCH₃ bei m/e=397] bzw. 90% (2b)^[4] (Fp=83°C).

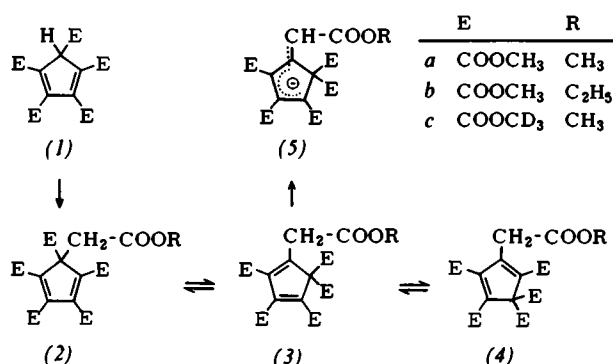
Beim Erhitzen in inerten Lösungsmitteln wie Toluol auf 100–130°C stellte sich ein Gleichgewicht zwischen (2) und (3) ein, aus dem sich (3) als vinyloger Malonester durch zugesetztes Natriumhydrid in Form des Anions (5) abfangen ließ. Die so gewonnenen Ester (3a) [20%, Fp=99 bis 100°C, NMR (CDCl₃): Singulets bei τ =6.05, 6.07, 6.17, 6.24, 6.27 ppm wie 3:2:6:6:3] und (3b) (Fp=103°C) zeigten im Massenspektrum das für diesen Strukturtyp charakteristische (M⁺-CH₃OH)-Signal.

Die Äquilibrierung von (2) mit (3) verlief zu über 99% intramolekular: nach Erhitzen einer 0.23 M Lösung von

[*] Dr. P. Schmidt, Prof. Dr. R. W. Hoffmann und Dipl.-Chem. J. Backes
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahnberge

[**] Diese Arbeit wurde vom Verband der Chemischen Industrie und der Max-Buchner-Forschungsförderung unterstützt.

(2a) und (2c) für drei Halbwertszeiten der Umlagerung konnten massenspektrometrisch keine nennenswerten Mengen eines Kreuzungsproduktes nachgewiesen werden. Demnach dürfte es sich bei der beobachteten Umlagerung um eine sigmatrope [1,5]-Esterverschiebung^[5] handeln,



deren Geschwindigkeit NMR-spektroskopisch verfolgt wurde. In einer Reaktion, die über mehr als drei Halbwertszeiten sauber nach erster Ordnung verlief, stellte sich in allen Fällen ein 1:1-Gleichgewicht zwischen (2) und (3) ein (Tabelle 1).

Tabelle 1. Zur Reaktion (2) \rightleftharpoons (3).

| Reaktion | Temp. (°C) | Lösungsmittel | ΔH^* (kcal/mol) | ΔS^* (cal mol ⁻¹ grad ⁻¹) |
|-------------------------|------------|---------------|-------------------------|--|
| (2a) \rightarrow (3a) | 113–150 | Chlorbenzol | 25.3 \pm 2.5 | - 9.7 \pm 4.4 |
| (2b) \rightarrow (3b) | 97–120 | Toluol | 25.3 \pm 2.3 | - 10.9 \pm 3.5 |
| (3a) \rightarrow (2a) | 113–134 | Chlorbenzol | 25.1 \pm 3.7 | - 10.4 \pm 4.2 |
| (3b) \rightarrow (2b) | 97–120 | Toluol | 26.9 \pm 2.5 | - 6.6 \pm 3.5 |

Erst oberhalb von 150°C setzte eine weitere Esterverschiebung zu (4) ein, die sich wegen der zahlreichen überlappenden NMR-Signale nicht anhand von (2a) oder (3a), sondern lediglich von (2c) verfolgen ließ, wobei im Gemisch zwei weitere Signale [in *o*-Dichlorbenzol, τ =6.03 und 6.45 ppm wie 2:3] erschienen. Die Lage des Gleichgewichts zwischen den drei Isomeren (2c):(3c):(4c) bei 160°C in *o*-Dichlorbenzol ließ sich zu 1:1:1.5 abschätzen. Daß die zweite Esterverschiebung (3) \rightarrow (4) langsamer als die erste Verschiebung (2) \rightarrow (3) eintritt, entspricht Beobachtungen über analoge Wasserstoffverschiebungen^[6] am Cyclopentadien-Gerüst.

Eingegangen am 8. Februar 1972 [Z 611b]

[1] R. M. Acheson, Accounts Chem. Res. 4, 177 (1971).

[2] J. A. Berson u. R. G. Salomon, J. Amer. Chem. Soc. 93, 4620 (1971); R. A. Baylouny, ibid. 93, 4621 (1971).

[3] E. LeGoff u. R. B. LaCount, J. Org. Chem. 29, 423 (1964); R. C. Cookson, J. B. Henstock, J. Hudec u. B. R. D. Whitear, J. Chem. Soc. C 1967, 1986.

[4] (2b) ist in schlechteren Ausbeuten auch aus (1) und Diazoessigsäure-äthylester zugänglich.

[5] Eine denkbare Wanderung der Essigester-Seitenkette ist an diesem System degeneriert und deswegen nicht unmittelbar erkennbar.

[6] W. R. Roth, Chimia 20, 229 (1966).