

[3] Dargestellt aus Quadricyclanon durch Wittig-Reaktion in THF zu 3-Methylen-tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan (50%) [Kp=143°C; NMR (CCl<sub>4</sub>): τ=4.95 (s), 8.17 (d), 8.52 ppm (t) wie 2:4:2; IR: 3075, 1680, 1232, 748 cm<sup>-1</sup>] und Norbornadien-Palladiumchlorid-katalysierte Umlagerung zu (1). Nach gaschromatographischer Abtrennung 40% Ausbeute [Kp=119°C; NMR (CCl<sub>4</sub>): τ=3.28 (t), 6.26 (p), 6.48 (s) wie 4:2:2; UV (CH<sub>3</sub>OH): Schulter 235 nm (ε=60); IR: 3070, 2995, 1685, 1665, 850, 730, 720, 623 cm<sup>-1</sup>; 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 (CCl<sub>4</sub>): τ=5.55 (s), 7.75 (p), 8.55 ppm (m) wie 2:2:8; IR: 1675, 885, 685 cm<sup>-1</sup>].

[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).

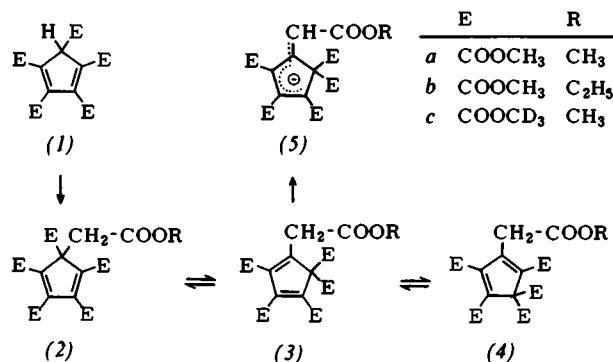
[11] J. A. Pople u. D. L. Beveridge: Approximate Molecular Orbital Theory. McGraw-Hill, New York 1970.

[12] Die HeI (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.

(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<sup>[5]</sup> 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) ⇌ (3).

Reaktion	Temp. (°C)	Lösungsmittel	ΔH° (kcal/mol)	ΔS° (cal mol <sup>-1</sup> grad <sup>-1</sup> )
(2a) → (3a)	113–150	Chlorbenzol	25.3 ± 2.5	– 9.7 ± 4.4
(2b) → (3b)	97–120	Toluol	25.3 ± 2.3	– 10.9 ± 3.5
(3a) → (2a)	113–134	Chlorbenzol	25.1 ± 3.7	– 10.4 ± 4.2
(3b) → (2b)	97–120	Toluol	26.9 ± 2.5	– 6.6 ± 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) → (4) langsamer als die erste Verschiebung (2) → (3) eintritt, entspricht Beobachtungen über analoge Wasserstoffverschiebungen<sup>[6]</sup> 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).

[\*] 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-Forschungsstiftung unterstützt.