

[1,5]-Sigmatrope Esterverschiebung am Pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentadien-System

Reinhard W. Hoffmann*, *), Peter Schmidt und Jutta Backes

Institute für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt
und der Universität Marburg

Eingegangen am 8. Oktober 1975

5-Alkyl-pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentadiene (1) äquilibrieren bei 100°C durch [1,5]-sigmatrope Esterverschiebung mit 1-Alkyl-pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentadienen (2). Bei höheren Temperaturen führt eine weitere Esterverschiebung zu 2-Alkyl-pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentadienen (3). Der intramolekulare Verlauf der Umlagerung wurde durch Kreuzungsversuche gesichert.

[1,5]-Sigmatropic Ester Shift in the Pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentadiene System

5-Alkyl-pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentadienes (1) equilibrate at 100°C with 1-alkyl-pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentadienes (2) via 1,5-sigmatropic ester shifts. At higher temperatures a further ester shift generates the 2-alkyl-pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentadienes (3). The intramolecular character of the rearrangement is demonstrated by crossover experiments.

Sigmatrope Esterverschiebungen wurden zuerst an 5-Alkoxy carbonyl- Δ^1 -pyrazolen beobachtet und fanden Dank einer Zusammenfassung von Acheson¹⁾ erneut Beachtung²⁾. Diese Esterverschiebungen laufen oft bereits bei Raumtemp. ab oder bedürfen nur gelinden Erhitzens, wie z. B. die an einem Corrin-Gerüst³⁾. Am Cyclohexadien-System benötigen [1,5]-sigmatrope Esterverschiebungen wesentlich höhere Temp. ($\geq 300^\circ\text{C}$)⁴⁾, so daß daneben bereits elektrocyclische Ringöffnungen des Sechsringes beobachtet wurden. Die harten Reaktionsbedingungen sind verständlich, da die Umlagerung als 1,3-Verschiebung mit Bicyclo[3.1.1]heptan-Übergangszustand nicht begünstigt ist. Die dazu isoelektronische [1,5]-Esterverschiebung an Cyclohexadienyl-Kationen⁵⁾ läuft als 1,2-Verschiebung über einen Übergangszustand mit Norcaran-Struktur wieder bei recht milden Bedingungen ab.

* Fachbereich Chemie der Universität Marburg, D-3550 Marburg an der Lahn, Lahnberge.

¹⁾ R. M. Acheson, Acc. Chem. Res. 4, 177 (1971).

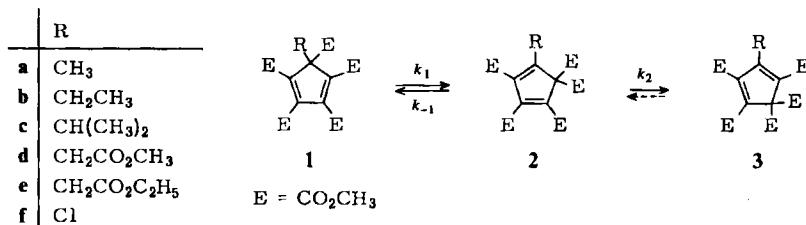
²⁾ M. Franck-Neumann und C. Buchecker, Tetrahedron Lett. **1972**, 937; R. K. Bramley, R. Grigg, G. Guilford und P. Milner, Tetrahedron **29**, 4159 (1973).

³⁾ R. Grigg, A. W. Johnson, K. Richardson und M. J. Smith, J. Chem. Soc. C **1970**, 1289.

⁴⁾ J. A. Berson und R. G. Salomon, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 4621 (1971); R. A. Baylouny, ebenda **93**, 4622 (1971); P. Schiess und R. Dinkel, Tetrahedron Lett. **1975**, 2503, und frühere Arbeiten.

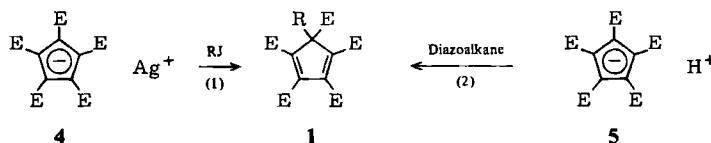
⁵⁾ J. N. Marx, J. C. Argyle und L. R. Norman, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 2121 (1974); P. J. Abbott, R. M. Acheson, R. F. Flowerday und G. W. Brown, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1974**, 1177; R. M. Acheson und R. F. Flowerday, ebenda **1974**, 2339; E. A. Harrison jr., Chem. Ind. (London) **1974**, 109.

Dies gilt auch für die nachstehende, reversible Esterverschiebung $1 \rightleftharpoons 2$ am Cyclopentadien-Gerüst⁶⁾, die im Zuge anderer Untersuchungen⁷⁾ zu Tage trat. Inzwischen wurde eine weitere sigmatrope Esterverschiebung an einem Cyclopentadien beobachtet⁸⁾.



Wegen ihres unkomplizierten Ablaufs – *Diels-Alder*-Reaktionen bleiben wegen der zahlreichen Ester-Substituenten aus – haben wir die Reaktion näher untersucht, worüber wir hier berichten möchten.

Von den untersuchten Verbindungen war **1a** bereits von *LeGoff*⁹⁾ und *Cookson*¹⁰⁾ beschrieben worden. In Anlehnung an das erste Verfahren haben wir auch die anderen Verbindungen dargestellt; dabei verlief die Alkylierung des Silbersalzes **4** in Methylenchlorid bei 20°C günstiger als in siedendem Methanol, so daß sich die Ausbeute an **1a** von 66⁹⁾ auf 80% steigern ließ. Auch bei den anderen Verbindungen lagen die Rohausbeuten durchweg über 50%. Dagegen ergab die Umsetzung von **5** mit Diazoessigsäure-äthylester nur 10% an **1e**. **1f** wurde nach den Angaben von *Cookson*¹⁰⁾ dargestellt.



Beim Erhitzen von **1e** in Toluol auf 97°C stellte sich ein 1:1-Gleichgewicht mit **2e** ein. Die Verbindungen konnten durch fraktionierende Kristallisation getrennt werden. **2e** bzw. **2d** ließen sich aber günstiger dadurch gewinnen, daß man die Umlagerung in Gegenwart von Natriumhydrid ausführte, wobei **2e** als vinyloger Malonester durch Deprotonierung zu **6** laufend aus dem Gleichgewicht entfernt wurde.

Durch die stärkere Base Lithium-bis(trimethylsilyl)amid wurde dagegen das unumgelagerte **1e** anionisiert. Nach der Hydrolyse erhielt man ein Gemisch mehrerer zu **1e** isomerer Verbindungen. Wir nehmen deshalb an, daß das Anion **7** sich über **8** in **9** umlagerte¹¹⁾, so daß nach Hydrolyse ein Gemisch isomerer Dihydromellithsäureester anfiel. Dieser Befund bedarf aber noch weiterer Absicherung.

⁶⁾ P. Schmidt, R. W. Hoffmann und J. Backes, Angew. Chem. **84**, 534 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 513 (1972).

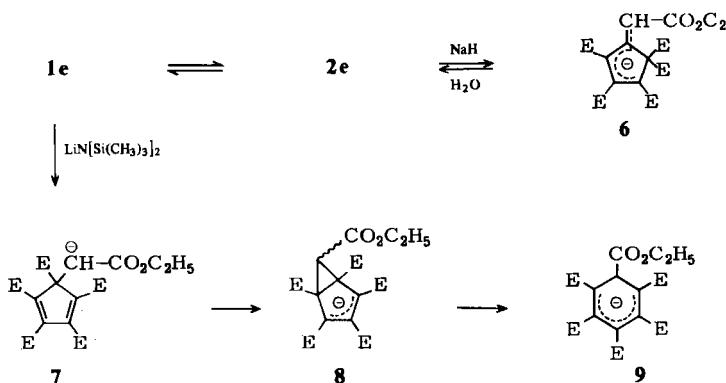
⁷⁾ P. Schmidt, unveröffentlichte Versuche 1970.

⁸⁾ S. F. Nelson, J. P. Gillespie, P. J. Hintz und E. D. Seppanen, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 8380 (1973).

⁹⁾ E. LeGoff und R. B. LaCount, J. Org. Chem. **29**, 423 (1964).

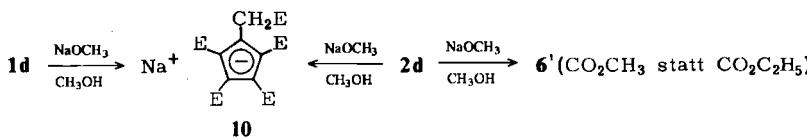
¹⁰⁾ R. C. Cookson, J. B. Henstock, J. Hudec und B. R. D. Whitear, J. Chem. Soc. C **1967**, 1986.

¹¹⁾ Vgl. S. W. Staley und J. P. Erdman, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 3832 (1970); D. J. Atkinson, M. J. Perkins und P. Ward, J. Chem. Soc. C **1971**, 3247.



Die Strukturzuordnung von **2d/2e** basiert darauf, daß sich diese Verbindungen in einigen Eigenschaften charakteristisch von **1d/1e** unterscheiden: Lösungen von **2e** färbten sich auf Zugabe von 0.1 N KOH in CH_3OH unter Bildung des Anions **6** intensiv gelb (λ_{max} 455 nm), **1e** zeigte keine derartige Reaktion. Deswegen dürfte **2e** eine acide CH_2 -Gruppe besitzen. **2d** und **2e** zeigen im Massenspektrum ein intensives $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OH}$ -Signal, das bei **1d** und **1e** völlig fehlt. **2d/2e** dürften somit das Strukturelement $\text{E}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}$ ¹²⁾ besitzen.

Die nahe strukturelle Verwandtschaft von **1d** und **2d** folgt daraus, daß beide Substanzen mit methanolischer Natrium-methanolat-Lösung¹⁰⁾ **10** ergaben. **1d** und **2d** unterscheiden sich demnach nur in der Position einer Methoxycarbonyl-Gruppe am Fünfring.



Dabei verließ die Abspaltung der Estergruppe aus **1d** glatt, während **2d** im alkalischen Medium weitgehend in **6'** übergeführt und damit dem weiteren Basen-Angriff entzogen wurde.

Anhand dieser Daten ist aber keine Unterscheidung zwischen **2** und **3** möglich; jedoch äquilibrierte die **1d** \rightleftharpoons **2d**-Mischung zwischen 150 und 180°C mit einer weiteren Komponente, deren $^1\text{H-NMR}$ -Signale denen von **2d** ähneln. Daher nehmen wir an, daß dem bei 100°C entstehenden Produkt die Formel **2**, dem bei 150°C nachfolgend entstehenden Produkt die Formel **3** zukommt. Eine sigmatrope Verschiebung des Restes **R** anstelle der Estergruppe in **1** ist degeneriert und kann ohne Markierungsversuche nicht entdeckt werden.

Auch die Verbindungen **1a-c** äquilibrierten zwischen 100 und 130°C mit **2a-c**. Da sich hierbei jedoch Edukt und Produkt nicht in ihrer Acidität unterscheiden, gelang die Trennung der Komponenten nicht. Deshalb basiert die Strukturzuordnung bei **2a-c** lediglich auf der Analogie zur Umlagerung **1d** \rightleftharpoons **2d** und den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren:

¹²⁾ J. H. Beynon, R. A. Saunders und A. E. Williams, The Mass Spectra of Organic Molecules, S. 232, Elsevier, London 1968.

So erscheint das $^1\text{H-NMR}$ -Signal der Methylgruppe von **2a** um 0.86 ppm bei tieferem Feld als bei **1a**, im Vergleich zum Unterschied der CH_2 -Signale von **1e** und **2e** von 0.4 ppm. Bei 160°C äquilibrierte **1a** \rightleftharpoons **2a** mit einer weiteren Verbindung, der wir auf Grund des Signals einer sp^2 -ständigen Methylgruppe Struktur **3a** zuordnen.

Die Chlorverbindung **1f**¹⁰⁾ setzte sich laut $^1\text{H-NMR}$ erst beim Erhitzen auf 150 bis 190°C mit einem Isomeren ins Gleichgewicht, von dem wir annehmen, daß es sich um **2f** handelt. Allerdings machte sich hierbei eine beginnende Zersetzung bemerkbar. Die Gleichgewichtslagen der Umlagerung **1** \rightleftharpoons **2** ließen sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmen. Im Falle von **1d, e** wurde ausgehend von **2d** bzw. **2e** die gleiche Gleichgewichtslage erreicht. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt:

Tab. 1. Gleichgewichtslagen ($\pm 5\%$)^{*)} bei der sigmatropen Esterverschiebung in *o*-Dichlorbenzol

| | 1 | Substanz 2 | 3 | Temp. ($^\circ\text{C}$) |
|--------------|----|---------------|----|----------------------------|
| a | 50 | 50 | | 105 – 145 |
| a | 34 | 29 | 37 | 160 |
| b | 75 | 25 | | 100 – 130 |
| c | 75 | 25 | | 100 – 130 |
| d | 50 | 50 | | 100 – 130 |
| d | 25 | 25 | 50 | 150 – 185 |
| e **) | 50 | 50 | | 90 – 120 |
| f | 50 | 50 | | 150 – 190 |

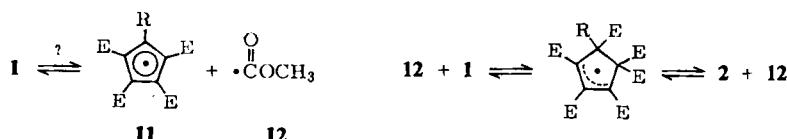
*) Die Gleichgewichtslagen blieben im untersuchten Temperaturbereich innerhalb der Meßgenauigkeit konstant.

**) In CDCl_3 .

In allen Fällen ist **1** stärker im Gleichgewicht vertreten, als es dem statistisch zu erwartenden Verhältnis von **1 : 2** gleich **1 : 2** entspricht. Wahrscheinlich sind dafür sterische Effekte maßgebend, denn die Gleichgewichtslagen bei **1c** und **1d** legen nahe, daß eine größere Alkylgruppe eine Anordnung in der Ebene des Fünfringes vermeidet, wo sie zwangsläufig neben einem quartären Zentrum und zu einer Estergruppe ekliptisch steht. Auch **3** ist im Gleichgewicht stärker vorhanden, als statistisch zu erwarten wäre. Die sterische Wechselwirkung dürfte also für **R** in **3** günstiger als in **2** liegen.

Zum Mechanismus der Umlagerung

Zweifellos ist die Beschreibung der Umlagerung **1** \rightleftharpoons **2** als sigmatroper Vorgang die einfachste Deutung. Doch kommen für alle Umlagerungen prinzipiell Dissoziations-Rekombinations-Vorgänge in Frage. Allerdings würde bei einer Dissoziation von **1** zum Radikalpaar **11/12** die hohe Positionsselektivität bei der Rekombination zu **1** oder **2** gegenüber der zu **3** verwundern.



Diese ließe sich leichter deuten, wenn man eine Umlagerung $1 \rightleftharpoons 2$ über eine vom Radikal **12** induzierte Kettenreaktion diskutiert. Um einen intramolekularen Verlauf der Umlagerung abzusichern, mußten deswegen Kreuzungsversuche angestellt werden.

Nur bei Isotopomeren Verbindungen ist die Voraussetzung für Kreuzungsversuche erfüllt, daß die zu kreuzenden Teilchen gleiche oder fast gleiche Reaktivität besitzen. Zur Gewinnung eines geeigneten Substrates wurde **1d** der Umesterung in CD_3OD unterzogen. Dabei wurden zwar drei der Estergruppen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit ausgetauscht, die tertiär stehende Estergruppe jedoch nicht. Einheitliches Material gewann man durch Umesterung von **5** in CD_3OD , das dann wie zuvor in **1d** übergeführt wurde. Der Deuterierungsgrad war laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum 96 %. Das Massenspektrum zeigte neben $[\text{D}_{15}]\text{-1d}$ nur Spuren an $[\text{D}_{12}]\text{-1d}$ und $[\text{D}_9]\text{-1d}$. Gleiche Mengen $[\text{D}_0]\text{-1d}$ und $[\text{D}_{15}]\text{-1d}$ wurden als 0.23 M Lösung für drei Halbwertszeiten der Äquilibrierung $1 \rightleftharpoons 2$ in Toluol erhitzt. Die massenspektrometrische Analyse des anfallenden Gemisches aus **1d** und **2d** gab keine Hinweise für die Anwesenheit von D_3 - oder D_6 -Verbindungen. Damit verlief die Umlagerung unter diesen Bedingungen ausschließlich intramolekular. Insofern darf man sie wohl zurecht in die Gruppe der sigmatropen Umlagerungen einreihen.

Kinetische Untersuchungen

Die Umlagerung wurde anhand der relativen Signalintensitäten durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie über mindestens zwei Halbwertszeiten verfolgt. Die Reaktion verlief sauber nach erster Ordnung, lediglich bei **1e** machte sich bei größerem Umsatz die beginnende weitere Umlagerung zu **3** und bei **1f** beginnende Zersetzung bemerkbar. Die Geschwindigkeitskonstanten für die Umlagerung wurden nach der üblichen Methode¹³⁾ unter Kenntnis der nach 10 Halbwertszeiten bestimmten Gleichgewichtslagen berechnet. Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt¹⁴⁾.

Aus Tab. 2 kann man entnehmen, daß die Umlagerung durchweg negative Aktivierungs-entropien zeigte, deren Mittelwert von $-8 \text{ cal/grad} \cdot \text{mol}$ in den Bereich (-5 bis -10) ähnlicher sigmatroper Umlagerungen, z. B. $[1,5]\text{-H-Verschiebung}$ ¹⁵⁾ oder der Trimethylsilyl-Verschiebung¹⁶⁾ am Cyclopentadien fällt. Lediglich bei der Umlagerung von **1c** wurde eine positive Aktivierungsentropie gefunden. Möglicherweise ist bei der endothermen Reaktion auf Grund sterischer Hinderung eine stärkere Bindungslockerung im Übergangszustand nötig, was sich auch im höheren ΔH^\ddagger widerspiegelt. Allerdings sind diese Effekte kaum außerhalb der Fehlergrenzen, so daß eine weitergehende Diskussion nicht gerechtfertigt ist.

¹³⁾ Für Details siehe J. Backes, Dissertation, Univ. Marburg 1975.

¹⁴⁾ Die Fehlergrenzen der Geschwindigkeitskonstanten geben das 95 %-Vertrauensintervall an: E. Weber, Grundriß der Biologischen Statistik, 7. Aufl., S. 343, G. Fischer Verlag, Stuttgart, 1972. Die Fehler der Aktivierungsparameter wurden nach K. Schwetlick, Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen, VEB, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971, bestimmt.

¹⁵⁾ W. R. Roth, Tetrahedron Lett. 1964, 1009; Chimia 20, 229 (1966); G. I. Avramenko, N. M. Sergeyev und Yu. A. Ustynyuk, J. Organomet. Chem. 37, 89 (1972), dort weitere Literatur.

¹⁶⁾ N. M. Sergeyev, G. I. Avramenko, A. V. Kisin, V. A. Korenevsky und Yu. A. Ustynyuk, J. Organomet. Chem. 32, 55 (1971).

Tab. 2. Kinetische Daten zur sigmatropen [1,5]-Esterverschiebung

| Vorgang | Lösungs-mittel | Temp. (°C) | $10^5 k$ (s ⁻¹) | ΔG^* (kcal/mol) | ΔH^* (kcal/mol) | ΔS^* (cal/grad · mol) |
|----------------|--------------------------|------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------------|
| 1a → 2a | o-Dichlorbenzol | 104.4 | 2.86 ± 0.2 | 30.2 ± 0.2 | 26.9 ± 1.0 | -8.6 ± 3.5 |
| | | 122.2 | 15.4 ± 1.5 | | | |
| | | 144.8 | 99.5 ± 5.9 | | | |
| 1b → 2b | o-Dichlorbenzol | 99.1 | 0.963 ± 0.06 | 30.4 ± 0.2 | 29.3 ± 0.5 | -3.4 ± 3 |
| | | 114.6 | 4.78 ± 0.1 | | | |
| | | 128.9 | 19.4 ± 0.4 | | | |
| 1c → 2c | o-Dichlorbenzol | 99.1 | 0.854 ± 0.02 | 30.0 ± 0.2 | 30.6 ± 0.7 | $+1.2 \pm 2.1$ |
| | | 114.6 | 4.93 ± 0.17 | | | |
| | | 128.9 | 19.7 ± 0.7 | | | |
| 1d → 2d | o-Dichlorbenzol | 99.1 | 3.20 ± 0.1 | 29.5 ± 0.2 | 27.8 ± 0.6 | -4.8 ± 2.2 |
| | | 114.6 | 15.6 ± 0.3 | | | |
| | | 128.9 | 62.3 ± 1.6 | | | |
| 1d → 2d | Chlorbenzol | 113 | 11.1 ± 0.8 | 30.2 ± 0.2 | 25.3 ± 1.7 | -9.8 ± 4.2 |
| | | 125 | 25.1 ± 1.7 | | | |
| | | 134 | 50.6 ± 3.5 | | | |
| | | 150 | 222 ± 15 | | | |
| 2d → 1d | Chlorbenzol | 113 | 10.1 ± 0.7 | 30.2 ± 0.2 | 25.1 ± 2.8 | -10.4 ± 7 |
| | | 125 | 24.4 ± 1.7 | | | |
| | | 134 | 50 ± 3.5 | | | |
| 1e → 2e | Chloroform ^{a)} | 97 | 2.4 ± 0.2 | 29.8 ± 0.2 | 25.2 ± 1.3 | -10.9 ± 7 |
| | | 110 | 7.0 ± 0.8 | | | |
| | | 120 | 19 ± 1 | | | |
| 2e → 1e | Chloroform ^{a)} | 97 | 2.3 ± 0.3 | 29.7 ± 0.2 | | |
| | | 110 | 7.3 ± 0.4 | | | |
| | | 120 | 20 ± 6 | | | |
| 1f → 2f | o-Dichlorbenzol | 150.2 | 43.0 ± 1.5 | 31.7 ± 0.2 | 27.3 ± 1.8 | -10.3 ± 4.6 |
| | | 160.7 | 89.5 ± 2.7 | | | |
| | | 176.2 | 309 ± 22 | | | |
| | | 190.2 | 733 ± 70 | | | |

^{a)} In Lit.⁶⁾ wurde versehentlich Toluol angegeben.

Die Umlagerung **2e** ⇌ **3e** ließ sich wegen der zahlreichen überlappenden ¹H-NMR-Signale nicht mehr quantitativ verfolgen. Dies gelang jedoch bei der deuterierten Verbindung [D₁₅]-**1d**, die nur noch die beiden Signale der CH₂-CO₂CH₃-Seitenkette aufwies. Unter der Annahme, daß sich das Gleichgewicht **1d** ⇌ **2d** bei 150°C rasch im Vergleich zur Folgereaktion einstellt, kann man die Summen von **1d** und **2d** als Ausgangskonzentration der Folgereaktion annehmen und die Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichts (**1d** + **2d**) ⇌ **3d** verfolgen. Diese Reaktion verlief über mehr als vier Halbwertszeiten nach erster Ordnung. Da aber de facto nur **2d**, nicht aber **1d** zu **3d** reagiert, muß man die experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstante, k_{exp} , wie folgt korrigieren, um zu k_2 zu gelangen¹⁷⁾:

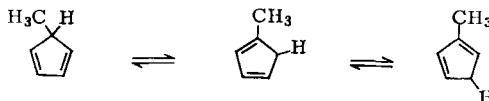
$$k_2 = \frac{k_1 + k_{-1}}{k_1} \cdot k_{\text{exp}}$$

¹⁷⁾ Für die Ableitung s. J. Backes, Diplomarbeit, Univ. Marburg 1972.

Die so in *o*-Dichlorbenzol ermittelten Werte für k_2

| | |
|--|---------|
| $3.95 \pm 0.25 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ | 150.0°C |
| $1.6 \pm 0.2 \cdot 10^{-4}$ | 169.5°C |
| $6.2 \pm 0.9 \cdot 10^{-4}$ | 184.0°C |

entsprechen einem $\Delta H^\ddagger = 29.7 \pm 3.6 \text{ kcal/mol}$ und $\Delta S^\ddagger = -9 \pm 8 \text{ cal/grad \cdot mol}$. Die Aktivierungsenthalpie des zweiten Umlagerungsschrittes ist also um ca. 2 kcal höher als die des ersten. Es ist bemerkenswert, daß ein ähnlicher Effekt auch für die nachstehende analoge (man ersetze nur alle E in 1 durch H) Umlagerung beschrieben wurde¹⁸⁾.



Denn dieser Befund wäre mit der Vermutung¹⁹⁾ im Einklang, daß Substituenteneffekte auf sigmatrope Umlagerungen unabhängig vom wandernden Rest sind. Insofern erschien eine detaillierte Untersuchung des Substituenteneffektes auf die sigmatrope Esterver-
schiebung²⁰⁾ lohnend, zumal die Unterschiede in der Umlagerungsgeschwindigkeit von **1f** und **1a** auf einen ausgeprägten Substituenteneffekt hinweisen.

Wir danken dem *Verband der Chemischen Industrie* für die Gewährung eines Liebig-Stipendiums an P. S. und dem *Lande Hessen* für die Gewährung eines Graduierten-Stipendiums an J. B. Wir danken weiterhin der *Max-Buchner-Forschungsstiftung* für die Förderung dieser Untersuchung und der *BASF Aktiengesellschaft* für Chemikalienspenden. Herr Dr. K. Steinbach überprüfte freundlicherweise mit Hilfe seiner Programme die Berechnung der Fehlergrenzen.

Experimenteller Teil²¹⁾

1. *5-Aethyl-1,2,3,4,5-pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentadien* (**1b**): 3.0 g (8.6 mmol) Pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentadien (**5**)¹⁰⁾ wurden in 50 ml Benzol mit 1.0 g (4.4 mmol) trockenem Silberoxid 2 h gerührt und dann mit 2.7 g (17 mmol) Äthyljodid versetzt. Nach 2 h unter Rückfluß wurde filtriert und eingeengt. Man nahm den Rückstand in Methylenchlorid auf, wusch mit gesättigter Hydrogencarbonatlösung und trocknete über Magnesiumsulfat. Durch Einengen erhielt man 1.8 g (55%) **1b**, das noch einmal aus Äther umkristallisiert wurde: 1.62 g (50%) vom Schmp. 109–110°C.

IR (CCl₄): 3000–2850, 1770–1720, 1640, 1595 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 6.13$ (s, 2 OCH₃), 6.18 (s, 2 OCH₃), 6.36 (s, OCH₃), 7.28 (q, $J = 7$ Hz, CH₂), 9.25 (t, $J = 7$ Hz, CH₃).

C₁₁H₂₀O₁₀ (384.3) Ber. C 53.12 H 5.25 Gef. C 53.30 H 5.52

2. *5-Isopropyl-1,2,3,4,5-pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentadien* (**1c**): 1.78 g (5.0 mmol) **5** wurden mit 0.60 g (2.6 mmol) trockenem Silberoxid in 50 ml Methylenchlorid 2 h bei 20°C ge-
führt und anschließend mit 1.7 g (10 mmol) Isopropyljodid versetzt. Nach 2 stdg. Sieden wurde mit gesättigter Hydrogencarbonatlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und ein-

¹⁸⁾ V. A. Mironov, E. V. Sobolev und A. N. Elizarova, *Tetrahedron* **19**, 1939 (1963); S. McLean und P. Haynes, ebenda **21**, 2329 (1965).

¹⁹⁾ Yu. N. Luzikov, N. M. Sergeyev und Yu. A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.* **65**, 303 (1974).

²⁰⁾ J. Backes, R. W. Hoffmann und F. W. Steuber, *Angew. Chem.* **87**, 587 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 553 (1975).

²¹⁾ Alle Temperaturangaben sind unkorrigiert.

geengt. Durch Umkristallisieren aus Äther mit Aktivkohle gewann man 0.75 g (38%) **1c** vom Schmp. 82.5–83°C.

IR (CCl₄): 2950–2850, 1760–1730, 1630, 1580, 1440 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.16 (s, 2 OCH₃), 6.20 (s, 2 OCH₃), 6.36 (s, OCH₃), 6.80 (m, J = 7 Hz, CH), 8.93 (d, J = 7 Hz, CH₃).

C₁₈H₂₂O₁₀ (398.4) Ber. C 54.27 H 5.57 Gef. C 54.56 H 5.52

3. *1,2,3,4,5-Pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentadien-5-yllessigsäure-methylester (1d)*: 4.5 g (12 mmol) **5** wurden mit 1.8 g (78 mmol) trockenem Silberoxid in 200 ml wasserfreiem Benzol 12 h gerührt. Zu dem gebildeten farblosen **4** gab man 3.12 g (15.6 mmol) Jodessigsäure-methylester und kochte 4 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wurde filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde 5 mal mit je 10 ml Äther extrahiert und das Produkt durch Einröhren der Ätherextrakte in 100 ml Petroläther (60–70°C) ausgefällt. Das Rohprodukt (4 g) wurde aus Äther bei 0°C kristallisiert: 3.86 g (71%) vom Schmp. 87–88°C.

IR (KBr): 2960, 2850, 1770–1720, 1620, 1575 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.15 (s, 2 OCH₃), 6.20 (s, 2 OCH₃), 6.28 (s, OCH₃), 6.38 (s, OCH₃), 6.44 (s, CH₂). – MS (70 eV): *m/e* 428 (42%), 397 (26), 396 (19), 353 (31), 352 (100), 337 (26), 325 (26), 309 (40), 306 (22), 293 (20), 279 (20), 263 (18).

C₁₈H₂₀O₁₂ (428.4) Ber. C 50.46 H 4.67 Gef. C 50.56 H 4.69

4. *1,2,3,4,5-Pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentadien-5-yllessigsäure-äthylester (1e)*

a) *Aus Jodessigester*: 1.5 g (6.5 mmol) Silberoxid wurden mit 3.5 g (10 mmol) **5** in 10 ml Benzol über Nacht belassen. Nach Versetzen mit 2.8 g (13 mmol) Jodessigsäure-äthylester wurde 4 h unter Rückfluß erhitzt. Durch weitere Aufarbeitung wie unter 3. gewann man 4.0 g (90%) **1e** vom Schmp. 78°C.

IR (KBr): 2960, 1755, 1740–1720, 1630, 1570, 1430, 1350, 1255, 1215 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 5.98 (q, CH₂), 6.12 (s, 2 OCH₃), 6.17 (s, 2 OCH₃), 6.31 (s, OCH₃), 6.50 (s, CH₂), 8.96 (t, CH₃). – MS (70 eV): *m/e* 442 (74%), 411 (23), 367 (20), 366 (68), 352 (27), 337 (43), 325 (100), 309 (23), 306 (59), 279 (59), 263 (27).

C₁₉H₂₂O₁₂ (442.4) Ber. C 51.58 H 5.02 Gef. C 51.85 H 5.10

b) *Aus Diazoessigester*: 3.6 g (10 mmol) **5** in 50 ml Benzol wurden mit 1.7 g (15 mmol) Diazoessigsäure-äthylester versetzt. Während 20 h bei Raumtemp. entwickelte sich quantitativ Stickstoff. Die überschüssige Diazooverbindung wurde durch Versetzen mit 50 ml 20proz. Essigsäure zerstört. Danach wurden die Phasen getrennt und die wäsr. Phase erneut mit Benzol extrahiert. Die benzolische Lösung wurde mit Hydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Aus dem zurückbleibenden gelben Öl (1.5 g) kristallisierten nach einiger Zeit 0.5 g (10%) **1e**, die aus Äther/Dibutyläther umkristallisiert wurden: der Schmp. lag mit 83°C höher als bei dem oben beschriebenen Präparat.

5. *2,3,4,5,5-Pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentadien-1-yllessigsäure-äthylester (2e)*: eine Suspension von 4 mmol Natriumhydrid in Weißöl wurde mit 30 ml Toluol verdünnt. Dazu tropfte man bei 97°C eine Lösung von 500 mg (1.1 mmol) **1e** in 20 ml Toluol. Nach 30 h bei dieser Temp. war die Wasserstoff-Entwicklung zu Ende. Die gelbe Suspension wurde mit 20 ml Wasser hydrolysiert und die wäsr. Phase 3 mal mit Methylchlorid extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Durch Umkristallisieren des Rückstandes aus Äther/Dibutyläther erhielt man **2e** vom Schmp. 103°C.

IR (KBr): 2960, 1750, 1715, 1630, 1580, 1435, 1405, 1340, 1325, 1260, 1215 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 5.85 (q, CH₂), 6.07 (s, OCH₃), 6.12 (s, CH₂), 6.21 (s, 2 OCH₃), 6.28 (s, 2 OCH₃), 8.75 (t, CH₃). – MS (70 eV): *m/e* 442 (34%), 410 (46), 396 (48), 379 (25), 367 (27), 366 (91), 352 (36), 337 (40), 325 (100), 309 (38), 306 (79), 291 (16), 279 (81), 263 (41).

C₁₉H₂₂O₁₂ (442.4) Ber. C 51.58 H 5.02 Gef. C 51.65 H 5.10

6. *2,3,4,5,5-Pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentadien-1-ylessigsäure-methylester (2d)*: 1.0 g (2.3 mmol) **1d** wurden mit 12.5 mmol Natriumhydrid wie unter 5. über 64 h umgesetzt. Nach dem Abkühlen wurde in 40 ml Wasser eingerührt und mit verd. Essigsäure bis zum Verschwinden der gelben Farbe angesäuert. Danach wurde die resultierende Emulsion 5 mal mit insgesamt 500 ml Methylenchlorid/Aceton (1 : 1) extrahiert. Nach dem Trocknen der Extrakte über Magnesiumsulfat wurde eingeengt. Der Rückstand wurde in 30 ml Äther aufgenommen und durch Einröhren in 100 ml Petroläther (60–70°C) gefällt. Die leicht gelblichen Kristalle wurden aus 20 ml Äther umkristallisiert: 0.20 g (20%) **2d** vom Schmp. 99–100°C. Kontrollversuche mit **2d** zeigten, daß die Substanzverluste im wesentlichen durch die Aufarbeitung bedingt waren.

IR (KBr): 2960, 2970, 2860, 1775–1715, 1635, 1590 cm^{−1}. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.05 (s, OCH₃), 6.07 (s, CH₂), 6.17 (s, 2OCH₃), 6.24 (s, 2OCH₃), 6.27 (s, OCH₃). — MS (70 eV): *m/e* 428 (13%), 397 (27), 396 (67), 366 (28), 353 (28), 352 (100), 337 (27), 325 (74), 309 (61), 306 (25), 293 (10), 279 (29), 263 (25).

C₁₈H₂₀O₁₂ (428.4) Ber. C 50.46 H 4.67 Gef. C 50.22 H 4.75

7. *Reaktion von 1e mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid*: Aus 640 mg (4.0 mmol) Bis(trimethylsilyl)amin wurde in 20 ml Äther mit 3.9 mmol Butyllithium in Pentan das Lithium-bis(trimethylsilyl)amid bereitet und vom Lösungsmittel befreit. Nach Aufnehmen in 20 ml wasserfreiem THF tropfte man dazu bei –40°C eine Lösung von 900 mg (2.0 mmol) **1e**, ließ die rote Reaktionslösung nach 3½ h bei –40°C auftauen und hydrolysierte mit 20 ml Wasser. Nach Neutralisieren mit einem Acetatpuffer wurde 4 mal mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Die nach Versetzen des Rückstandes mit Äther erhaltenen Kristalle wurden aus Methylenchlorid/Cyclohexan umkristallisiert: 510 mg vom Schmp. 141 bis 145°C.

IR (KBr): 2950, 1745, 1720, 1630, 1435, 1260 cm^{−1}. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 5.32 (s, 2H), 5.7 (m, 2H), 6.17, 6.20 und 6.28 (3s, 15H), 8.5–9.0 (m, 3H). — MS (70 eV): *m/e* 442 (sehr schwach), 409 (4%), 351 (40), 336 (100), 325 (24), 291 (33), 279 (60).

C₁₉H₂₂O₁₂ (442.4) Ber. C 51.58 H 5.02 Gef. C 51.58 H 4.99

8. *1,2,3,4-Tetrakis(methoxycarbonyl)-5-(methoxycarbonylmethyl)cyclopentadienyl-natrium (10)*

a) Aus **1d**: 0.96 g (2.0 mmol) **1d** wurden in 10 ml wasserfreiem Methanol mit 1 Äquiv. Natriummethanolat 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Einengen wurde der Rückstand mit wenig Methylenchlorid gewaschen und aus 30 ml Äthanol/Äther (1 : 1) umkristallisiert: 0.75 g (85%) vom Zers.-P. ≈ 250°C.

IR (CCl₄): 3000–2850, 1740–1700, 1690–1630, 1500–1400 cm^{−1}. — ¹H-NMR (D₂O/TMS extern): τ = 5.95 (s, CH₂), 6.16 (s, 2OCH₃), 6.27 (s, 2OCH₃), 6.30 (s, OCH₃).

C₁₆H₁₇O₁₀Na (392.3) Ber. C 48.99 H 4.37 Gef. C 49.09 H 4.21

b) Aus **2d**²²: 65 mg (0.13 mmol) **2d** wurden in 10 ml wasserfreiem Methanol mit 1 Äquiv. Natriummethanolat 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Einengen wurde in wenig Wasser aufgenommen und mit 0.1 N HCl bis zum Verschwinden der gelben Farbe versetzt. Dabei fielen 35 mg **2d** aus. Die Mutterlauge wurde zur Trockne eingedampft und in wenig D₂O aufgenommen. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte die oben angegebenen Signale von **10**.

9. *Umlagerungen der Substanzen 1 in o-Dichlorbenzol*: Zur Umlagerung wurden 0.1–0.2 M Lösungen der Substanz in *o*-Dichlorbenzol erhitzt. Folgende ¹H-NMR-Signale der entstehenden Produkte waren erkennbar:

²²⁾ Experimentell bearbeitet von Herrn Dipl.-Chem. H. Kurz.

2a: $\tau = 6.12$ (s, OCH₃), 6.23 (s, OCH₃), 6.30 (s, OCH₃), 6.36 (s, 2OCH₃), 7.54 (s, CH₃).

2b: $\tau = 6.06$ (s, OCH₃), 6.23 (s, OCH₃), 6.28 (s, OCH₃), 6.34 (s, 2OCH₃).

2c: $\tau = 6.10 - 6.27$ (s, 3OCH₃), 6.35 (s, 2OCH₃), 8.67 (d, 2CH₃).

2f: $\tau = 6.11$ (s, OCH₃), 6.22 (s, OCH₃), 6.27 (s, OCH₃), 6.30 (s, 2OCH₃).

3a: $\tau = 6.28$ (s, OCH₃), 6.40 (s, OCH₃), 7.74 (s, CH₃).

3c: $\tau = 8.70$ (d, CH₃).

[D₁₅]-**3d:** $\tau = 5.90$ (s, CH₂), 6.45 (s, OCH₃).

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten wurde die Reaktion in der Regel anhand von 6–10 Meßpunkten ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt.

[452/75]