

Substituenteneffekte auf die [1,5]-sigmatrope Ester-Verschiebung

Reinhard W. Hoffmann* und Jutta Backes

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

Eingegangen am 8. Oktober 1975

Die sigmatrope Verschiebung einer Estergruppe von der 5- in die 1-Stellung am Cyclopentadien-Gerüst, $3 \rightarrow 4$, wird durch 5-ständige Substituenten in der Sequenz $R_2N > NC > RO > Aryl > Alkyl > RS > Cl$ über einen Bereich von 10^4 der Geschwindigkeitskonstanten beschleunigt. Der Substituenteneffekt auf die Umlagerungsgeschwindigkeit korreliert mit dem Substituenteneffekt auf die UV-Absorption der entsprechenden Cyclopentadienyl-Anionen 8.

Substituent Effects on the [1,5]-Sigmatropic Shift

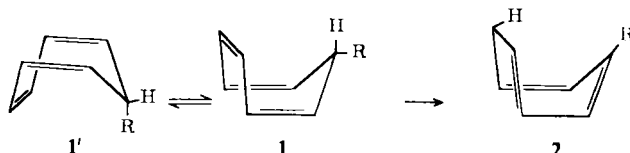
The sigmatropic shift of an ester group from the 5- to the 1-position of a cyclopentadiene, $3 \rightarrow 4$, is accelerated over a range of 10^4 by substituents in the 5-position. The following sequence was observed, $R_2N > NC > RO > aryl > alkyl > RS > Cl$ and correlates with the substituent effect on the u.v. absorption of the corresponding cyclopentadienyl anions 8.

Unser Verständnis des Ablaufs von Cycloadditionen hat durch die Interpretation von Substituenteneffekten mittels des Konzepts der HOMO/LUMO-Wechselwirkung¹⁾ erheblich gewonnen. Es wäre zu hoffen, daß für sigmatrope Umlagerungen ein ähnliches Verständnis durch die Untersuchung von Substituenteneffekten erreicht werden kann. Der Übergangszustand sigmatroper Umlagerungen wird theoretisch durch die Wechselwirkung zweier Radikale beschrieben²⁾. Veränderungen in Energieinhalt und in den Koeffizienten des SOMO der wechselwirkenden Radikale sollten die Energie des Übergangszustandes und damit die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen. Derartige Veränderungen lassen sich allgemein durch Substituenten bewirken. So verändert Substitution im wandernden Rest die Wanderungsfähigkeit, während normalerweise nur der Einfluß eines Substituenten am Molekülrumpf als Substituenteneffekt auf die Umlagerung bezeichnet wird. Diese geläufige Unterscheidung bei Umlagerungen von wanderndem Rest (kleinere Gruppe) und Molekülrumpf (größere Gruppe) folgt allerdings nicht aus der Theorie²⁾ und ist somit rein willkürlich.

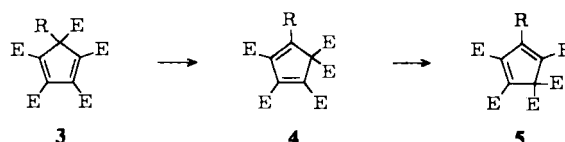
¹⁾ R. Sustmann, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2717, 2721; K. N. Houk, J. Sims, C. R. Watts und L. J. Luskus, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 7301 (1973), und frühere Arbeiten; K. Bast, M. Christl, R. Huisgen und W. Mack, *Chem. Ber.* **106**, 3312 (1973); N. D. Epiotis, *Angew. Chem.* **86**, 825 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 751 (1974); R. Sustmann, *Pure Appl. Chem.* **40**, 569 (1975).

²⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969); K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **4**, 57 (1971).

Substituenteneffekte auf sigmatrope Umlagerungen sind wiederholt beobachtet worden³⁻⁷⁾. Für die sigmatrope [1,5]-Wasserstoff-Verschiebung am Cycloheptatrien, $1 \rightarrow 2$, liegt größeres experimentelles Material vor⁶⁾. Die Interpretation der Daten ist aber dadurch kompliziert, daß der eigentlichen Umlagerung ein Konformationsgleichgewicht vorgelagert ist⁸⁾.



Frei von derartigen Komplikationen ist die [1,5]-sigmatrope Ester-Verschiebung am Cyclopentadien-Gerüst $3 \rightarrow 4$ ⁹⁾.



E = CO₂CH₃

	R		R		R		R
a	H	e	SCH ₃	i	C ₂ H ₅	m	OCH ₃
b	NO ₂	f	SC ₆ H ₅	j	CH(CH ₃) ₂	n	NHC ₆ H ₅
c	Br	g	CH ₂ CO ₂ CH ₃	k	C ₆ H ₅	o	N(CH ₃) ₂
d	Cl	h	CH ₃	l	CN	p	NHCH ₃
						q	NH ₂

Deswegen untersuchten wir den Substituenteneffekt auf diese Umlagerung¹⁰⁾ als experimentellen Test des eingangs genannten Konzepts. Wir hofften, durch den Vergleich des Substituenteneffektes bei mehreren sigmatropen Umlagerungen zu klären, ob Substituenteneffekte unabhängig vom wandernden Rest sind¹¹⁾.

³⁾ Norbornadien \rightarrow Cycloheptatrien: R. K. Lustgarten und H. G. Richey jr., J. Amer. Chem. Soc. **96**, 6393 (1974); B. Franzus, W. C. Baird jr., R. E. Felty, J. C. Smith und M. L. Scheinbaum, Tetrahedron Lett. **1971**, 295.

⁴⁾ Vinylcyclopropan \rightarrow Cyclopenten: J. M. Simpson und H. G. Richey jr., Tetrahedron Lett. **1973**, 2545; H. G. Richey jr. und D. W. Shull, ebenda **1976**, 575.

⁵⁾ Bicyclo[2.1.1]hexen \rightarrow Bicyclo[3.1.0]hexen: F. Scheidt und W. Kirmse, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 716.

⁶⁾ [1,5]-H-Verschiebung am Cyclopentadien: R. Breslow, J. M. Hoffmann jr. und C. Perchonock, Tetrahedron Lett. **1973**, 3723; am Cycloheptatrien: A. P. Ter Borg, E. Razenberg und H. Kloosterziel, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **84**, 1230 (1965); W. V. Volland und G. Vincow, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 4537 (1968); R. B. Larrabee, ebenda **93**, 1510 (1971); A. J. Ashe III, J. Org. Chem. **37**, 2053 (1972).

⁷⁾ Ester-Verschiebung an Cyclohexadienyl-Kationen: J. N. Marx, J. C. Argyle und L. R. Norman, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 2121 (1974).

⁸⁾ H. Günther, M. Görlitz und H.-H. Hinrichs, Tetrahedron **24**, 5665 (1968), dort weitere Literatur.

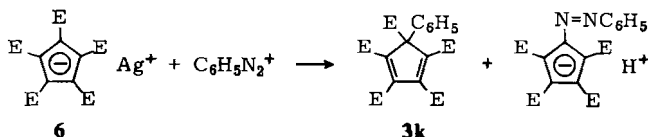
⁹⁾ R. W. Hoffmann, P. Schmidt und J. Backes, Chem. Ber. **109**, 1918 (1976), vorstehend.

¹⁰⁾ Kurzmitteilung: J. Backes, R. W. Hoffmann und F. W. Steuber, Angew. Chem. **87**, 587 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 553 (1975).

¹¹⁾ Yu. N. Luzikov, N. M. Sergeyev und Yu. A. Ustynyuk, J. Organomet. Chem. **65**, 303 (1974).

Synthese 5-substituierter Pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentadiene

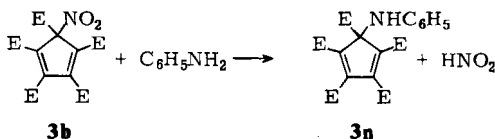
Zu Beginn unserer Untersuchung waren die Verbindungen **3b**¹²⁾, **3c**¹³⁾, **3d**¹³⁾ und **3h**^{13,14)} bereits bekannt. Die Darstellung von **3g**, **3i** und **3j** findet sich in der vorausgehenden Mitteilung⁹⁾. **3k** entsteht als Nebenprodukt der Umsetzung von **3a** mit Benzoldiazoniumchlorid¹³⁾.



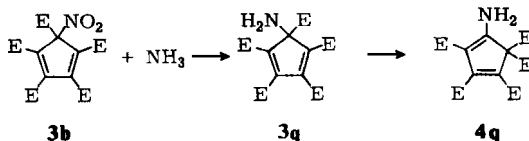
Wir konnten durch Reaktion von **6** mit Benzoldiazoniumchlorid **3k** in 20proz. Ausbeute erhalten. **3k** schmolz bei 118°C , erstarrte dann wieder bei 120°C und schmolz erneut bei 124°C , dem Schmelzpunkt der umgelagerten Verbindung **4k**. Insofern dürfte der von Cookson¹³⁾ für **3k** angegebene Schmelzpunkt ($123-125^\circ\text{C}$) dem Umlagerungsprodukt **4k** zuzuschreiben sein.

Während die Umsetzung von **6** mit Bromcyan in Methylenchlorid zu **3c** führte, ergab die analoge Reaktion mit Chlorcyan die Cyan-Verbindung **3l** in 20proz. Ausbeute. In ähnlicher Weise erhielt man durch Umsetzung von **6** mit Methansulfonylchlorid **3e** und mit Benzolsulfonylchlorid **3f**. Versuche, in gleicher Weise eine Acetyl- oder Benzoyl-Gruppe einzuführen, blieben erfolglos.

Als Schlüssel zur Darstellung weiterer 5-substituierter Pentakis(methoxycarbonyl)-cyclopentadiene erwies sich die Nitroverbindung **3b**. Sie ist vielfältigen nucleophilen Substitutionen – vermutlich nach dem AE-Mechanismus – zugänglich:



So entstand mit Anilin in 89proz. Ausbeute **3n**, oder mit Dimethylamin **3o**. Bei der Umsetzung von **3b** mit Ammoniak ließ sich das entstandene **3q** zwar noch charakterisieren, doch setzte die Umlagerung zu **4q** bereits bei Raumtemperatur ein. Schließlich erhielt man aus **3b** mit Methylamin unmittelbar **4p**.



Die Reaktion von **3b** mit Natriummethanolat in Methanol ergab nur 30% **3m**, denn sie war dadurch kompliziert, daß Methanolat aus **3m** und wohl auch aus **3b** die sp^3 -

¹²⁾ G. Seitz (Tierärztliche Hochschule Hannover), persönliche Mitteilung 1971.

¹³⁾ R. C. Cookson, J. B. Henstock, J. Hudec und B. R. D. Whitear, J. Chem. Soc. C 1967, 1986.

¹⁴⁾ E. LeGoff und R. B. LaCount, J. Org. Chem. 29, 423 (1964).

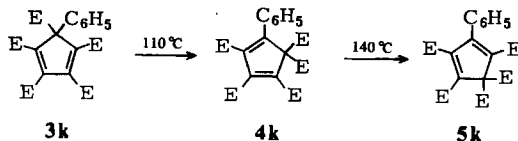
ständige Ester-Gruppe abspaltet¹³⁾. Ebenso erhielt man aus **3b** und Cyanid in Methanol **3m** und nicht **3l**. Gegenüber Thiophenolat wirkte **3b** als Oxidationsmittel, wie die Bildung von Diphenyldisulfid und von **3a** anzeigte.

Umlagerung zu 1-substituierten Pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentadienen

Die leichte Umlagerung der Amino-Verbindungen **3p**, **q** zu **4p**, **q** fiel bereits bei deren Darstellung auf. Die anderen Amino-Verbindungen **3n**, **o**, die Methoxy-Verbindung **3m** und die Cyan-Verbindung **3l** lagerten sich unterhalb von 100°C praktisch quantitativ in **4** um.

Da der Substituent R im Produkt **4** mit den Estergruppen in Konjugation steht und damit **4** relativ zu **3** stabilisiert, verlaufen die Reaktionen einsinnig.

Im Fall der Phenyl-Verbindung **3k** konnte nach Erhitzen von 90 – 120°C quantitativ **4k**, nach Erhitzen auf 130 – 150°C einheitliches **5k** erhalten werden.



Bei den mercapto-substituierten Verbindungen **3e** und **3f** setzte die Umlagerung zu **4e** und **4f** erst oberhalb von 120°C ein und war von einer teilweisen Zersetzung der Produkte begleitet, so daß weder **4e** noch **4f** sauber isoliert werden konnten. Die Brom-Verbindung **3c** zersetzte sich oberhalb von 150°C, wobei eine Umlagerung zu **4c** beteiligt sein kann. Die Nitro-Verbindung **3b** begann sich schon weit unterhalb von 100°C, möglicherweise durch Dissoziation, zu zersetzen. Die Produkte ließen sich bisher nicht charakterisieren, so daß auch eine Umlagerung zu **4b** nicht nachgewiesen werden konnte.

Alle Umlagerungen **3** → **4** ließen sich gut ¹H-NMR-spektroskopisch in *o*-Dichlorbenzol als Lösungsmittel verfolgen. Die Reaktionen verliefen sauber nach erster Ordnung. Aus den kinetischen Daten (vgl. Tab. 3) wurden die in Tab. 1 aufgeführten Werte für den Substituenteneffekt auf die [1,5]-sigmatrope Ester-Verschiebung erhalten.

Da die Aufteilung in ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger nur zu größeren Ungenauigkeiten führte, wurden für die folgende Diskussion die ΔG^\ddagger -Werte bzw. die k_{rel} -Werte benützt.

Diskussion

Die sigmatrope Ester-Verschiebung an **3** unterliegt einem ausgeprägten Substituenteneffekt. Er umspannt zwischen **3o** und **3d** 5.5 kcal in ΔG^\ddagger . Berücksichtigt man, daß **3p** und **3q** noch rascher als **3o** umlagern und daß die Umlagerung **4** → **5** als Modell für den Substituenteneffekt einer Ester-Gruppe gelten kann, dann sieht man, daß der Substituenteneffekt die Umlagerungsgeschwindigkeit bis zum Faktor 10⁴ verändert.

Am stärksten beschleunigend wirken elektronenabgebende Amino-Gruppen. Dies steht in Übereinstimmung mit dem Substituenteneffekt auf die [1,5]-H-Verschiebung **1** → **2**⁶⁾. Aber auch bei der Bicyclo[2.1.1] → [3.1.0]hexen-Umlagerung⁵⁾, der Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung⁴⁾ sowie der pericyclischen Ringöffnung von

Benzocyclobutenen¹⁵⁾ oder Cyclobutenen¹⁶⁾ reagieren die amin- oder oxo-substituierten Derivate jeweils mit Abstand am raschesten. Bei der Norbornadien-Cycloheptatrien-Umlagerung³⁾ ist der Fall einer Amin-Substitution nicht untersucht, doch zeigt dort wie auch bei der *Cope*-Umlagerung¹⁷⁾ der elektronenabgebende O⁻-Rest die höchste Reaktionsgeschwindigkeit. Insofern wäre zu erwarten, daß 3 (R = O⁻) spontan in 4 umlagern sollte, wobei man die Analogie zur Benzilsäureumlagerung¹⁸⁾ erkennt.

Tab. 1. Substituenteneinfluß auf die sigmatrope Esterverschiebung an 3^{*)}

3	R	k_{rel} (100°C)**)	ΔG^* (100°C) (kcal/mol)	ΔH^* (kcal/mol)	ΔS^* (cal/grad · mol)
o	N(CH ₃) ₂	435	25.6 ± 0.5	21.2 ± 0.5	-11.6 ± 2.0
n	NHC ₆ H ₅	201	26.2 ± 0.8	21.7 ± 0.8	-12.1 ± 2.7
l	CN	20.1	27.9 ± 0.2	24.0 ± 1.8	-10.3 ± 5.4
m	OCH ₃	17.8	28.0 ± 0.2	22.4 ± 0.9	-15.0 ± 3.3
k	C ₆ H ₅	2.2	29.5 ± 0.2	25.5 ± 0.8	-10.6 ± 2.6
g	CH ₂ CO ₂ CH ₃	1.9	29.6 ± 0.2	27.8 ± 0.6	-4.8 ± 2.2
h	CH ₃	= 1.00**)	30.1 ± 0.2	26.9 ± 1.0	-8.6 ± 3.5
i	CH ₂ CH ₃	0.57	30.5 ± 0.2	29.3 ± 0.5	-3.4 ± 3.4
j	CH(CH ₃) ₂	0.50	30.2 ± 0.2	30.6 ± 0.7	+1.2 ± 2.1
e	SCH ₃	0.3	31.0 ± 0.9	25.0 ± 0.9	-13.4 ± 6.7
d	Cl	0.25	31.1 ± 0.4	27.3 ± 1.8	-10.3 ± 4.6
CO ₂ CH ₃					
Umlagerung 4k → 5k		0.1	31.8 ± 2.0		
4g → 5g		≈ 0.015	33.7 ± 3.6	29.7 ± 3.6	-9.4 ± 8.0

*) Daten z. T. aus l. c. ⁹⁾.

**) Bezugswert: 3h → 4h, $1.85 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ bei 100°C.

Der Substituent R steht im Produkt 4 und sicherlich teilweise bereits schon im Übergangszustand mit den elektronenanziehenden Ester-Gruppen in Konjugation. Deshalb ist es einleuchtend, daß elektronenabgebende Reste R beschleunigend wirken. Insofern wäre ein Vergleich des Substituenteneffektes mit dem bei der [1,5]-Ester-Verschiebung an Cyclohexadienylkationen, einem noch elektrophileren Molekülrumpf, interessant⁷⁾. Dieser ist bis jetzt nur für Kohlenwasserstoff-Substituenten möglich. Unsere Werte C₂H₅:CH₃:C₆H₅ stimmen mit 0.57:1.0:2.2 nur qualitativ mit denen von Marx⁷⁾ (0.45:1.0:135) überein. Es verwundert aber nicht, daß der Phenylrest am geladenen System stärker beschleunigend wirkt als am neutralen 3.

¹⁵⁾ W. Oppolzer, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 3834 (1971), und Vortrag, Gießen 5. 12. 1974; B. J. Arnold und P. G. Sammes, J. C. S. Chem. Commun. **1972**, 1034; J. Fleming und T. Mah, J. C. S. Perkin I. **1975**, 964.

¹⁶⁾ K. C. Brannock, R. D. Burpitt, V. W. Goodlett und A. J. Thweatt, J. Org. Chem. **29**, 818 (1964); C. F. Huebner, L. Dorfman, M. M. Robison, E. Donoghue, W. G. Pierson und P. Strachan, ebenda **28**, 3134 (1963); R. Criegee, D. Seebach, R. E. Winter, B. Börretzen und H. A. Brune, Chem. Ber. **98**, 2339 (1965).

¹⁷⁾ D. A. Evans und A. M. Golob, J. Amer. Chem. Soc. **97**, 4765 (1975); vgl. auch G. R. Krow und J. Reilly, ebenda **97**, 3837 (1975).

¹⁸⁾ Vgl. A. K. Youssef und M. A. Ogliaruso, J. Org. Chem. **38**, 2023 (1973); R. W. Alder, Tetrahedron Lett. **1971**, 193.

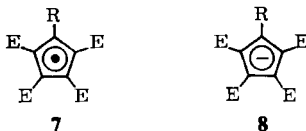
Interessant ist auch ein Vergleich mit dem Substituenteneffekt auf die [1,5]-H-Verschiebung $1 \rightarrow 2$ ⁶⁾. Auch hier zeigt sich eine mäßige qualitative Übereinstimmung, wobei sich für einige Diskrepanzen Erklärungen anbieten.

R	N(CH ₃) ₂	CN	OCH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	SCH ₃
$k_{\text{rel}} 3 \rightarrow 4$ (150°C)	435	20	18	2	=1	0.3
$k_{\text{rel}} 1 \rightarrow 2$ (100–140°C)	78	7	11	11	=1	4.5

Daß CN bei der Umlagerung $1 \rightarrow 2$ weniger beschleunigt, kann daran liegen, daß das Konformationsgleichgewicht $1 \rightleftharpoons 1'$ für die Cyan-Gruppe, die schlank und ein π -Akzeptor ist, mehr auf der Seite von $1'$ liegt, als für die anderen Substituenten. Daß Phenyl bei der Umlagerung $3 \rightarrow 4$ nicht so gut assistiert, kann daran liegen, daß auf Grund der sterischen Gegebenheiten die Phenylgruppe weder in **3k** noch in **4k**, dagegen aber in **2** in Konjugation mit dem π -System treten kann. Für die Unterschiede beim SCH₃-Substituenten fehlt bislang eine „billige“ Erklärung.

Insgesamt geben unsere Ergebnisse keine klare Antwort darauf, ob die Reihung der Substituenteneffekte bei sigmatropen Umlagerungen unabhängig vom wandernden Rest ist. Angesichts der ungenauen Temperaturangaben für die Umlagerung $1 \rightarrow 2$ muß es offen bleiben, ob die Wirkung der Substituenten, CH₃, OCH₃, N(CH₃)₂, die $\Delta\Delta G^\ddagger$ -Werte¹¹⁾, für beide Umlagerungen gleich oder zweifelsfrei verschieden sind.

Eines läßt sich jedoch unschwer erkennen; daß die Sequenz des Substituenteneffektes weder bei der Umlagerung $1 \rightarrow 2$, noch bei der $3 \rightarrow 4$ dem gewohnten Bild der Substituenteneffekte, etwa den Sigma-Werten, folgt. Ebenso wenig findet man eine Übereinstimmung der Sequenz mit den Hineschen D_X-Parametern¹⁹⁾, die die Präferenz eines Substituenten für die Bindung an ein sp²- gegenüber einem sp³-Zentrum angeben, einem Wechsel, dem die Substituenten sowohl bei der Umlagerung $1 \rightarrow 2$, wie der $3 \rightarrow 4$ unterliegen. Insofern gewinnt die eingangs dargelegte Interpretation an Gewicht, daß die beobachteten Substituenteneffekte die Änderung in der Energie und in den Koeffizienten des SOMO von **7** widerspiegeln.

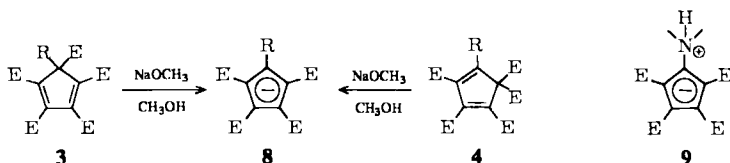


Diese These konnte bisher nicht direkt geprüft werden, da **7** nicht verfügbar war. Doch sind mit **8** Substanzen greifbar, deren HOMO mit dem SOMO von **7** identisch ist. Deswegen untersuchten wir, wie Substituenten die Eigenschaften von **8** verändern.

1-Substituierte Tetrakis(methoxycarbonyl)cyclopentadienyl-Anionen

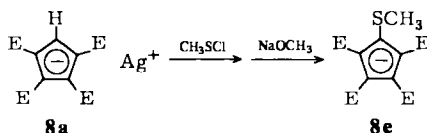
Die alkyl- und phenyl-substituierten Anionen **8** ließen sich glatt nach Cookson¹³⁾ durch Einwirkung von Methanolat auf **3** gewinnen.

¹⁹⁾ J. Hine und N. W. Flackham, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 1179 (1973).



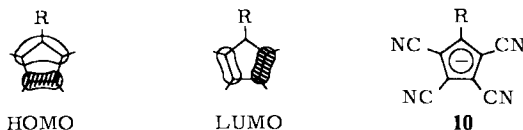
Bei den amino-substituierten Derivaten von **3** gelangte man nur dann befriedigend zu **8**, wenn man die Estergruppe nicht aus **3**, sondern aus **4** absplattete. Die so erhaltenen Anionen **8q** und **8o** ließen sich zu den Zwitterionen **9** protonieren. Daß das Proton in **9o** am Stickstoff gebunden ist, folgt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, in dem das Signal der *N*-Methyl-Gruppen zum Dublett aufgespalten ist. Vertreter derartiger Ammonium-Ylide sind schon vor geraumer Zeit beschrieben worden²⁰⁾.

Die Abspaltung der Ester-Gruppe aus **4l** zum cyan-substituierten Anion **8l**²¹⁾ gelang glatt. Im Falle der Methoxy-Verbindung **4m** verlief die Umsetzung mit Natriummethanolat unübersichtlich, so daß die Strukturen der Produkte einer weiteren Klärung bedürfen. Die Methode versagte ebenso zur Erzeugung der schwefel-substituierten Anionen **8e** und **8f**, des Anilin-Derivats **8n**, sowie des chlor-substituierten Anions **8d**.



Deswegen setzten wir das Silbersalz des Tetrakis(methoxycarbonyl)cyclopentadiens²²⁾ **8a** mit Methansulfonylchlorid um, wobei nach Basen-Behandlung rohes **8e** gewonnen wurde, dessen weitere Reinigung nicht gelang. Die Behandlung des Natriumsalzes von **8a** mit äquivalenten Mengen Chlor in Acetonitril führte aber nicht zu **8d**. Damit standen uns eine Reihe, aber nicht alle der gewünschten Anionen **8** für die weitere Untersuchung zur Verfügung.

Um den Einfluß eines Substituenten auf die Energie des HOMO in **8** abzuschätzen, eignen sich u. a. die UV-Spektren. Denn eine einfache Hückel-Rechnung²³⁾ zeigte, daß durch einen Substituenten die Entartung des HOMO im Cyclopentadienid aufgehoben wird, so daß sich für das HOMO und das LUMO eines monosubstituierten Cyclopentadienids folgende Orbitalbeschreibung ergibt:



Diese trifft auch für ein 1-donor-2,3,4,5-akzeptor-substituiertes Cyclopentadienid wie **8** zu. Da R im LUMO an einem Knoten steht, sollte die Energie des LUMO in erster

²⁰⁾ D. Ginsburg, *Nonbenzenoid Aromatic Compounds*, S. 111, Interscience, New York 1959; vgl. auch G. Seitz, *Chem. Ber.* **101**, 585 (1968).

²¹⁾ H. J. Dillinger, G. Fengler, D. Schumann und E. Winterfeldt, *Tetrahedron* **30**, 2553 (1974).

²²⁾ G. Seitz, *Angew. Chem.* **78**, 680 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 670 (1966).

²³⁾ F. W. Steuber und E. Krumbholz, persönliche Mitteilung.

Näherung nicht von der Natur des Substituenten abhängen. Andererseits steht R im HOMO an einer Position, die einen großen Koeffizienten besitzt, so daß R den Energieinhalt des HOMO stark beeinflussen dürfte. Diese Folgerung wurde durch die Hückel-Rechnung bestätigt. Insofern sollte der Einfluß des Substituenten auf die Lage des längstwelligen UV-Maximums von **8** in erster Linie vom Substituenteneinfluß auf das HOMO bestimmt sein. Deswegen kann man die Übergangsenergie des längstwelligen Maximums der UV-Absorption der Anionen **8** als relatives Maß für die Lage des HOMO in **8** heranziehen.

Die UV-Daten der Natriumsalze **8** bzw. der entsprechenden Säuren sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Dabei zeigen z. B. bei **8o** Säure und Salz das gleiche UV-Spektrum, ein Zeichen dafür, daß die Säuren vollständig dissoziiert sind^{13, 14)}.

Tab. 2. UV-Maxima der 1-substituierten Tetrakis(methoxycarbonyl)cyclopentadienyl-Anionen (**8**) in Methanol

R	λ_1 (nm)	lg ϵ_1	λ_2 (nm)	lg ϵ_2	λ_3 (nm)	lg ϵ_3
NH ₂	267.6	3.85	226.3	4.52	—	—
N(CH ₃) ₂	291.2	4.14	256.9	4.47	214.9	3.66
N(CH ₃) ₂ H ⁺	292.2	4.14	256.8	4.46	216.9	3.70
CN	300.2	4.14	263.2	4.63	211.7	3.96
CNH ⁺	300.4	3.99	262.6	4.52	207.2	3.90
C ₆ H ₅	302.2	4.18	269.1	4.19	213.8	4.02
CH ₂ CO ₂ CH ₃	302.2	4.18	265.8	4.59	215.3	3.83
CH(CH ₃) ₂	305.9	4.03	267.1	4.16	208.7	4.04
CH ₃	305.5	4.19	270.4	4.50	216.4	3.85
CH ₂ CH ₃	305.6	4.15	269.6	4.50	223.7	3.88
SCH ₃	296–302 ^{*)}	4.09	263.6	4.55	207.1	3.83
CO ₂ CH ₃	296.5	4.20	262.2	4.68	211.5	3.82
H	301.8	4.16	266.7	4.46	215.0	3.80

^{*)} Breite Schulter, deren Lage nicht genau bestimmt werden konnte; schwächere Vorbanden bei 340 nm.

Ein Vergleich der UV-Daten von **8** mit denen von **10**²⁴⁾ (R = NH₂, 267 nm; H, 302 nm; C₆H₅, 302 nm; CO₂[–], 296 nm; CN, 300 nm) zeigt weitgehende Übereinstimmung²⁵⁾ und einen ähnlichen Trend im Substituenteneffekt.

Trägt man die ΔG^+ -Werte der Umlagerung **3** → **4** gegen die $\bar{\nu}$ -Werte der entsprechenden Anionen **8** auf, vgl. Abb. 1, so ergibt sich unter Auslassung des Wertes für **8e**²⁶⁾ eine mäßige Korrelation der Daten ($r = 0.970$). Vor allem fügt sich der Wert der Cyan-Verbindung, der beim Auftragen von ΔG^+ gegen σ oder Δ_λ völlig herausfällt nahtlos in die Korrelation ein. Angesichts der fehlenden Korrelation von ΔG^+ mit diesen Standardmodellen des Substituenteneffektes (vgl. S. 1933) gibt Abb. 1 einen bemerkenswerten Hinweis darauf, daß die Geschwindigkeit der sigmatropen Ester-Verschiebung an **3** mit der Energie des HOMO in **8** und damit mit der des SOMO in **7** zusammenhängt.

²⁴⁾ O. W. Webster, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 4055 (1966).

²⁵⁾ Dem Wert von 340 nm für **10** (R = SH)²⁴⁾ entspricht eine Vorbande von **8e** bei 340 nm.

²⁶⁾ Aus der Korrelation würde sich λ_{\max} für **8e** zu 307 nm ergeben.

Diese Interpretation wird durch die Korrespondenz der beobachteten Änderung in ΔG^\ddagger (4.7 kcal/mol) zur Änderung in der Übergangsenergie und damit der Lage des SOMO in **7** (≈ 5 kcal) gestützt. Unsere Ergebnisse können damit als erste experimentelle Bestätigung der Theorie gewertet werden, daß sich der Übergangszustand von sigmatropen Umlagerungen durch die Wechselwirkung zweier Radikale beschreiben läßt.

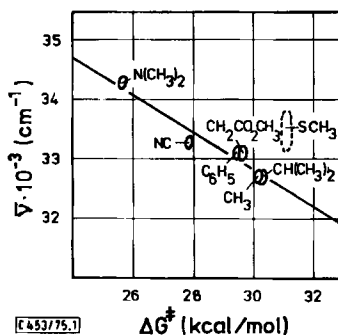


Abb. 1. Abhängigkeit der freien Aktivierungsenthalpie der Umlagerung **3** → **4** von der UV-Absorption der Anionen **8**

Wir danken Prof. F. W. Steuber (Marburg) und Prof. R. Sustmann (Münster) für anregende Diskussionen. Herr Dr. K. Steinbach (Marburg) überprüfte freundlicherweise mit Hilfe seiner Programme die Berechnung der Fehlergrenzen. Unser Dank gilt auch dem *Verband der Chemischen Industrie*, dem *Land Hessen* für die Gewährung eines Graduierten-Stipendiums an J. B. und der *BASF Aktiengesellschaft* für Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil²⁷⁾

5-Substituierte Pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentadiene

1. 1,2,3,4,5-Pentakis(methoxycarbonyl)-5-(methylthio)cyclopentadien (**3e**): 1.07 g (3.0 mmol) **3a**^{13,14)} wurden in 20 ml Methylenchlorid mit 0.40 g (1.74 mmol) Silberoxid versetzt. Nach 30 min Rühren wurde unter Kühlung mit 0.50 g (6.0 mmol) Methansulfonylchlorid versetzt und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Filtrieren wurde mit gesättigter Hydrogencarbonatlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und nach dem Einengen aus 50 ml Äther/Benzol (1:1) unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert: 0.50 g (41 %) **3e** vom Schmp. 139–140.5°C.

IR (CCl₄): 3100–2750, 1770–1705, 1650–1630, 1600 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.18, 6.20, 6.28 (s, 5OCH₃), 8.27 (s, SCH₃).

C₁₆H₁₈O₁₀S (402.4) Ber. C 47.46 H 4.51 Gef. C 47.72 H 4.35

2. 1,2,3,4,5-Pentakis(methoxycarbonyl)-5-(phenylthio)cyclopentadien (**3f**): Zu 3.0 mmol wie unter 1. bereitetem **6** in 15 ml trockenem Benzol gab man unter Kühlung 0.45 g (3.1 mmol) Benzolsulfonylchlorid. Das wie unter 1. erhaltene Rohprodukt wurde in 20 ml Äther gelöst und durch Einrühren in 100 ml Petroläther (60–70°C) gefällt, schließlich noch einmal aus 100 ml Cyclohexan kristallisiert: 0.70 g (50 %) **3f** vom Schmp. 95–96°C.

IR (KBr): 2950, 2850, 1770–1720, 1620–1610, 1580–1560, 760, 750, 740 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.09–2.63 (m, C₆H₅), 6.11 (s, 2OCH₃), 6.13 (s, OCH₃), 6.21 (s, 2OCH₃).

C₂₁H₂₀O₁₀S (464.5) Ber. C 54.31 H 4.34 Gef. C 54.48 H 4.23

²⁷⁾ Alle Temperaturangaben sind unkorrigiert.

3. *1,2,3,4,5-Pentakis(methoxycarbonyl)-5-phenylcyclopentadien (3k)*: Zu einer Lösung von 2.16 g (6.0 mmol) **3a** in 30 ml Wasser gab man 0.70 g (6.1 mmol) Silberoxid. Die filtrierte Lösung wurde bei 0°C mit einer Lösung von Benzoldiazoniumsulfat versetzt, die aus 1.5 g Anilin, 5.0 ml konz. Schwefelsäure, 1.0 g Natriumnitrit in 50 ml Wasser hergestellt worden war. Nach 24 h wurde der braune Niederschlag abfiltriert und auf einer Trockensäule (60 cm × 30 mm) mit 100 ml Benzol entwickelt. Nach der Trennung der Zonen wurde **3k** aus dem Aluminiumoxid mit 300 ml Chloroform extrahiert (0.40 g = 20%) und zur Analyse aus 20–30 ml Äther/Petroläther (40–60°C) unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 118°C.

IR (CCl₄): 3050, 3000–2850, 1780–1730, 1640, 1590, 1505, 750 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.36 (s, 2 OCH₃), 6.28 (s, OCH₃), 6.17 (s, 2 OCH₃), 2.82 (mc, C₆H₅).

C₂₁H₂₀O₁₀ (432.4) Ber. C 58.33 H 4.66 Gef. C 58.45 H 4.42

4. *5-Cyan-1,2,3,4,5-Pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentadien (3l)*: Zu 3.0 mmol des wie unter 1. in Benzol bereiteten **6** gab man 1.0 g (16 mmol) Chlorcyan und beließ 2 Tage unter gelegentlichem Umschütteln. Nach dem Filtrieren wurde mit gesättigter Hydrogencarbonatlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Durch Einengen erhielt man 300 mg (38%) **3l**, das zur Analyse noch einmal aus 20 ml Äther umkristallisiert wurde: 160 mg (20%) vom Schmp. 103.5 bis 104°C.

IR (CCl₄): 3000–2800, 1780–1730, 1650, 1595, 1450 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.15 (s, OCH₃), 6.10 (s, 2 OCH₃), 6.09 (s, 2 OCH₃).

C₁₆H₁₅NO₁₀ (381.3) Ber. C 50.40 H 3.97 N 3.67 Gef. C 50.60 H 3.86 N 3.77

5. *5-Methoxy-1,2,3,4,5-pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentadien (3m)*: Zu einer Suspension von 2.2 g (5.5 mmol) **3b** in 5.0 ml wasserfreiem Methanol gab man bei –20°C eine Lösung von 5.5 mmol Natriummethanolat in 15 ml Methanol. Nach 2stdg. Rühren bei –20°C wurde bei 0°C eingeeengt: 0.60 g (30%) **3m**, das zur Analyse aus 20 ml Äther umkristallisiert wurde: Schmp. 119–120°C.

IR (KBr): 2960, 2850, 1770–1720, 1640, 1600, 1440 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.12 (s, 2 OCH₃), 6.16 (s, 2 OCH₃), 6.21 (s, OCH₃), 6.67 (s, OCH₃). — MS (190°C, 70 eV): *m/e* 386 (17%, M⁺), 355 (13), 342 (35), 327 (100), 311 (11).

C₁₆H₁₈O₁₁ (386.4) Ber. C 49.75 H 4.70 Gef. C 50.03 H 4.70

6. *5-Anilino-1,2,3,4,5-pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentadien (3n)*: 1.0 g (2.5 mmol) **3b** in 10 ml Methanol wurden tropfenweise mit 0.23 g (2.5 mmol) Anilin versetzt. Nach Kühlen im Eisbad wurden 1.0 g (89%) **3n** abgesaugt und aus 50 ml Äther/Petroläther (40–50°C) 1:1 umkristallisiert. Schmp. 145°C.

IR (CCl₄): 3450, 3050, 3000–2850, 1770–1720, 1640, 1620, 1590, 1510 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.60–3.60 (m, C₆H₅), 6.13 (s, 2 OCH₃), 6.20 (s, OCH₃), 6.30 (s, 2 OCH₃).

C₂₁H₂₁NO₁₀ (447.4) Ber. C 56.38 H 4.73 N 3.13 Gef. C 56.43 H 4.69 N 3.69

7. *5-Dimethylamino-1,2,3,4,5-pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentadien (3o)*: Eine Suspension von 1.0 g (2.5 mmol) **3b** in 5.0 ml Methanol wurde tropfenweise mit 2.5 mmol Dimethylamin als 33proz. Lösung in Wasser versetzt. Aus der orangefarbenen Lösung kristallisierte **3o** beim Abkühlen aus und wurde aus 30 ml Äther umkristallisiert: 0.88 g (88%) vom Schmp. 115–116°C.

IR (KBr): 2980, 2840, 2795, 1760–1710, 1620, 1580, 1460–1440 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.16 (s, 2 OCH₃), 6.20 (s, 2 OCH₃), 6.30 (s, OCH₃), 7.57 (s, 2 NCH₃).

C₁₇H₂₁NO₁₀ (399.4) Ber. C 51.31 H 5.30 N 3.51 Gef. C 51.44 H 5.19 N 3.58

8. *5-Amino-1,2,3,4,5-Pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentadien (3q)*: Zu einer Suspension von 0.10 g (2.5 mmol) **3b** in 5 ml Methanol gab man bei 0°C tropfenweise 2.5 mmol Ammoniak als 25proz. Lösung in Wasser. Nachdem die Lösung neutral reagierte, rührte man noch 10 min bei

0°C. Das ausgeschiedene **3q** wurde abfiltriert und mit wenig kaltem Methanol gewaschen. Die Kristalle begannen sich bereits auf der Fritte gelblich zu verfärben: 0.43 g (47 %) vom Schmp. 91°C (unter Umlagerung).

IR (CCl₄): 3400, 3350, 3000–2850, 1790–1710, 1650, 1595, 1450 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.08 (s, 2 OCH₃), 6.10 (s, 2 OCH₃), 6.16 (s, OCH₃), 8.13 (m, NH₂, konzentrationsabhängig).

1-Substituierte Pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentadiene

Man löste zwischen 0.2–0.4 mmol **3** in 2.0 ml *o*-Dichlorbenzol und erhitze, je nach Substituent, 30–180 min auf 100–150°C. Die Produkte wurden durch Einrühren in 50 ml Petroläther (60–70°C) erhalten und wurden, wo nötig, zur Analyse noch einmal aus Äther umkristallisiert.

9. **2,3,4,5,5-Pentakis(methoxycarbonyl)-1-phenylcyclopentadien (4k)**: Ausb. 100 %, Schmp. 124°C. – IR (CCl₄): 3000–2850, 1780–1720, 1630, 1610, 1580, 1500, 1440 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.56–2.92 (m, C₆H₅), 6.06 (s, OCH₃), 6.20 (s, OCH₃), 6.31 (s, 2 OCH₃), 6.40 (s, OCH₃).

C₂₁H₂₀O₁₀ (432.4) Ber. C 58.33 H 4.66 Gef. C 58.21 H 4.59

10. **1,3,4,5,5-Pentakis(methoxycarbonyl)-2-phenylcyclopentadien (5k)**: Ausb. 95 %, Schmp. 98°C. – IR (CCl₄): 3000–2850, 1760–1730, 1670, 1640, 1570, 1505 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.67 (mc, C₆H₅), 6.19 (s, OCH₃), 6.21 (s, 2 OCH₃), 6.34 (s, OCH₃), 6.67 (s, OCH₃).

C₂₁H₂₀O₁₀ (432.4) Ber. C 58.33 H 4.66 Gef. C 58.36 H 4.47

11. **1-Cyan-2,3,4,5,5-pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentadien (4l)**: Ausb. 95 %, Schmp. 95 bis 97°C. – IR (KBr): 2970, 2850, 2230, 1760, 1720, 1620, 1565 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.04 (s, OCH₃), 6.06 (s, OCH₃), 6.14 (s, 2 OCH₃), 6.16 (s, OCH₃).

C₁₆H₁₅NO₁₀ (381.3) Ber. C 50.40 H 3.97 N 3.67 Gef. C 50.55 H 3.95 N 3.83

12. **1-Methoxy-2,3,4,5,5-pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentadien (4m)**: Ausb. 90 %, Schmp. 100–101°C. – IR (CCl₄): 3000–2850, 1790–1720, 1620, 1590, 1450 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 5.80 (s, OCH₃), 6.09 (s, OCH₃), 6.22 (s, 2 OCH₃), 6.23 (s, OCH₃), 6.25 (s, OCH₃).

C₁₆H₁₈O₁₁ (386.3) Ber. C 49.75 H 4.70 Gef. C 49.62 H 4.75

13. **1-Anilino-2,3,4,5,5-pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentadien (4n)**: Ausb. 95 %, Schmp. 164°C. – IR (CCl₄): 3250, 3050, 2850, 1790–1750, 1720–1680, 1600–1560 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.58–2.91 (m, C₆H₅), 6.10 (s, OCH₃), 6.27 (s, OCH₃), 6.32 (s, OCH₃), 6.39 (s, 2 OCH₃).

C₂₁H₂₁NO₁₀ (447.4) Ber. C 56.38 H 4.73 N 3.13 Gef. C 56.45 H 4.56 N 3.17

14. **1-Dimethylamino-2,3,4,5,5-pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentadien (4o)**: Ausb. 90 %, Schmp. 155°C. – IR (KBr): 2960, 2840, 2800, 1775, 1740, 1690, 1590–1540 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.13 (s, OCH₃), 6.26 (s, 2 OCH₃), 6.33 (s, 2 OCH₃), 6.87 (s, 2 NCH₃).

C₁₇H₂₁NO₁₀ (399.4) Ber. C 51.31 H 5.30 N 3.51 Gef. C 51.46 H 5.15 N 3.40

15. **2,3,4,5,5-Pentakis(methoxycarbonyl)-1-(methylamino)cyclopentadien (4p)**: Eine Lösung von 1.0 g (2.5 mmol) **3b** in 20 ml Methylenchlorid wurde mit 10 ml 30proz. Methylamin-Lösung in Wasser 2 h geschüttelt. Nach Phasentrennung wurde die wäbr. Schicht nochmals mit 20 ml Methylenchlorid extrahiert und die organischen Phasen erst mit 2 N HCl, dann mit gesättigter Hydrogencarbonatlösung gewaschen. Das nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Einengen gewonnene Rohprodukt wurde aus 20 ml Äther umkristallisiert: 0.70 g (73 %) vom Schmp. 108°C.

IR (KBr): 3460–3360, 2950, 2840, 1730, 1700, 1650, 1590, 1440 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 5.28 (NH), 6.12 (s, 2 OCH₃), 6.26 (s, 2 OCH₃), 6.37 (s, OCH₃), 6.98 (s, NCH₃). – MS (110°C, 70 eV): *m/e* 385 (1 %, M⁺), 326 (100).

C₁₆H₁₉NO₁₀ (385.4) Ber. C 49.87 H 4.97 N 3.63 Gef. C 49.62 H 4.86 N 3.61

16. 1-Amino-2,3,4,5,5-pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentadien (**4q**): Ein zu 8. gleichartiger Ansatz wurde bei Raumtemp. durchgeführt und das Produkt aus 10–20 ml Methanol umkristallisiert: 0.80 g (88 %) **4q** vom Schmp. 168–169°C. – IR (KBr): 3435, 3320, 3240, 2960, 2850, 1740, 1680, 1620, 1590 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 6.00 (s, OCH_3), 6.08 (s, 2 OCH_3), 6.15 (s, OCH_3), 6.21 (s, OCH_3), 8.29 (NH_2).

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_{10}$ (371.3) Ber. C 48.52 H 4.61 N 3.77 Gef. C 48.48 H 4.65 N 3.62

17. Kinetische Untersuchungen

Die Umlagerungen wurden in 0.1–0.2 M Lösung in *o*-Dichlorbenzol ausgeführt. Sie wurden zumeist an Hand der Methoxyl-Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum über mindestens 2 Halbwertszeiten verfolgt. Standen andere Signale zur Verfügung, wurden sie wegen der größeren Genauigkeit bei der Auswertung benutzt. Die einzelnen Signale wurden pro Meßpunkt zwischen 5- und 10mal integriert und der Mittelwert benützt. Pro Kinetik wurden 6–10 Meßpunkte bestimmt, s. Tab. 3.

Tab. 3. Kinetische Untersuchung der Umlagerung **3** \rightarrow **4**²⁸⁾

Verbindung	Temp. (°C)	$10^5 k$ (s^{-1})	Verbindung	Temp. (°C)	$10^5 k$ (s^{-1})
3e \rightarrow 4e	119.7	3.42 ± 0.45	3m \rightarrow 4m	96.0	24.7 ± 1.2
	129.6	7.75 ± 0.16		104.5	46.2 ± 4.1
	144.3	25.6 ± 1.8		125.8	249 ± 11
	154.8	56.7 ± 2.6			
3k \rightarrow 4k	93.4	2.21 ± 0.10	3n \rightarrow 4n	48.8	3.33 ± 0.17
	103.4	5.65 ± 0.18		58.8	8.39 ± 0.43
	118.8	21.4 ± 1.7		68.7	22.5 ± 1.4
	128.0	49.1 ± 1.9		80.1	72.8 ± 4
4k \rightarrow 5k	127.2	3.4 ± 0.5	3o \rightarrow 4o	49.7	8.12 ± 0.24
	137.1	8.1 ± 0.7		59.7	23.7 ± 1.4
	146.8	22.0 ± 6		70.3	61.1 ± 2.3
				79.5	164 ± 6
3l \rightarrow 4l	85.2	9.19 ± 0.34			
	99.1	35.3 ± 3.2			
	114.8	136 ± 8			
	128.9	403 ± 50			

Substituierte Tetrakis(methoxycarbonyl)cyclopentadiene

18. 1,2,3,4-Tetrakis(methoxycarbonyl)-5-(methylthio)cyclopentadienyl-natrium (**8e**): 0.90 g (3.0 mmol) **8a** wurden in 20 ml Methylenchlorid mit 0.35 g (3.0 mmol) Silberoxid 1 h gerührt. Dann gab man tropfenweise 0.50 g (6.0 mmol) Methansulfenylchlorid zu, wobei sich die Mischung erwärmte. Nach 30 min wurde filtriert, eingengt und der Rückstand in Methanol aufgenommen. Nach Versetzen mit 3 mmol Natriummethanolat in Methanol erhielt man durch Einengen 0.10 g (9%) **8e**, die aus 15 ml Äther/Methanol (1:1) umkristallisiert wurden: Zers.-P. 210°C. – IR (CCl_4): 3000–2850, 1720–1660, 1500–1410 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_2\text{O/TMS}$ extern): τ = 6.33 bis 6.40 (mehrere s).

²⁸⁾ 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 (Tab. 1) wurden nach K. Schwetlick, Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971, ermittelt.

19. *1,2,3,4-Tetrakis(methoxycarbonyl)-5-methylcyclopentadienyl-natrium (8h)*: 1.5 g (4.1 mmol) **3h** wurden mit 4 mmol Natriummethanolat in 7 ml Methanol 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Einengen wurde der Rückstand mit Methylenchlorid gewaschen: 1.25 g (90%) **8h**. Zur Analyse wurde aus 30 ml Äthanol/Äther (1 : 1) umkristallisiert: Zers.-P. 245–248°C. — IR (CCl₄): 3000–2850, 1720–1680, 1660–1630, 1500–1400 cm⁻¹. — ¹H-NMR (D₂O/TMS extern): τ = 6.24 (s, 2 OCH₃), 6.27 (s, 2 OCH₃), 7.70 (s, CH₃).

C₁₄H₁₅O₈Na (335.6) Ber. C 50.11 H 4.51 Gef. C 50.06 H 4.33

20. *1-Äthyl-2,3,4,5-tetrakis(methoxycarbonyl)cyclopentadienyl-natrium (8i)*: 0.59 g (1.5 mmol) **3i** wurden in 10 ml siedendem Tetrahydrofuran gelöst und mit 1.5 mmol Natriummethanolat in Methanol versetzt. Nach 3 h bei 20°C wurde filtriert. Der Feststoff wurde in wenig Wasser gelöst und kurz zum Sieden erhitzt. Nach Einengen wurde aus 15 ml Aceton/Äther (2 : 1) umkristallisiert: 0.2 g (38%) vom Zers.-P. > 250°C. — IR (CCl₄): 3000–2850, 1725–1640, 1500 bis 1390 cm⁻¹. — ¹H-NMR (D₂O/TMS extern): τ = 6.27 (s, 2 OCH₃), 6.30 (s, 2 OCH₃), 7.24 (q, *J* = 7.5 Hz, CH₂), 8.97 (t, *J* = 7.5 Hz, CH₃).

C₁₅H₁₇O₈Na (348.3) Ber. C 51.73 H 4.92 Gef. C 51.79 H 4.80

21. *1-Isopropyl-2,3,4,5-tetrakis(methoxycarbonyl)cyclopentadienyl-natrium (8j)*: 0.40 g (1.0 mmol) **3j** wurden umgesetzt wie für **8i** beschrieben: 60 mg (17%) **8j** vom Zers.-P. 250°C. — IR (CCl₄): 3000–2850, 1720–1700, 1650, 1500–1400 cm⁻¹.

C₁₆H₁₉O₈Na (362.3) Ber. C 52.99 H 5.29 Gef. C 52.69 H 5.22

22. *1,2,3,4-Tetrakis(methoxycarbonyl)-5-phenylcyclopentadienyl-natrium (8k)*: 0.34 g (0.80 mmol) **3k** wurden mit der äquiv. Menge Natriummethanolat in 3 ml Methanol 1 h erhitzt. Nach dem Einengen wurde der Rückstand mit Methylenchlorid gewaschen: 0.25 g (80%) **8k**, die aus 20 ml Äthanol/Äther (1 : 1) umkristallisiert wurden: Zers.-P. > 250°C. — IR (CCl₄): 3050, 2960–2850, 1720–1680, 1670–1610, 1515–1415 cm⁻¹. — ¹H-NMR (D₂O/TMS extern): τ = 2.70 (mc, C₆H₅), 6.24 (s, 2 OCH₃), 6.43 (s, 2 OCH₃).

C₁₉H₁₇O₈Na (396.3) Ber. C 57.58 H 4.32 Gef. C 57.67 H 4.10

23. *1-Cyan-2,3,4,5-tetrakis(methoxycarbonyl)cyclopentadienyl-natrium (8l)*: 0.75 g (2.0 mmol) **4l** wurden umgesetzt, wie für **8i** beschrieben: 0.35 g (50%) **8l** vom Schmp. 234–235°C. — IR (CCl₄): 3000–2850, 2250, 1740–1690, 1500–1400 cm⁻¹. — ¹H-NMR (D₂O/TMS extern): τ = 6.40 (s).

C₁₄H₁₂NO₈Na (345.2) Ber. C 48.71 H 3.50 N 4.06 Gef. C 48.38 H 3.41 N 4.15

0.30 g (0.85 mmol) **8l** wurden in 10 ml Wasser gelöst, mit 2 ml konz. Salzsäure versetzt und 3 mal mit je 20 ml Methylenchlorid extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde eingengt und der Rückstand aus 15 ml Benzol umkristallisiert: 0.15 g (55%) 1-Cyan-2,3,4,5-tetrakis(methoxycarbonyl)cyclopentadien vom Zers.-P. 184°C. — IR (CCl₄): 3000–2850, 2270, 1760–1720, 1630, 1590–1530 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 5.96, 6.03 (s, OCH₃).

C₁₄H₁₃NO₈ (323.3) Ber. C 52.02 H 4.05 N 4.33 Gef. C 52.06 H 4.29 N 4.39

24. *1-Dimethylamino-2,3,4,5-tetrakis(methoxycarbonyl)cyclopentadienyl-natrium (8o)*: 0.80 g (2.0 mmol) **4o** wurden in 10 ml THF mit der äquiv. Menge Natriummethanolat in 1 ml Methanol 10 min unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde filtriert und aus der Lösung durch Zugabe von 15 ml Äther 0.58 g (80%) **8o** ausgefällt. Nach Umkristallisieren aus 20 ml Aceton/Äther (1 : 4) Zers.-P. 237°C.

C₁₅H₁₈NO₈Na (363.3) Ber. C 49.59 H 4.99 N 3.86 Gef. C 49.24 H 5.02 N 3.61

0.40 g (1.1 mmol) **8o** wurden in 5 ml Wasser gelöst. Beim Ansäuern mit Schwefelsäure fielen 0.20 g (53%) **9o** aus, die aus 10 ml Äther umkristallisiert wurden: Schmp. 164°C. — IR (CCl₄): 3000–2800, 1740–1690, 1650, 1550, 1500–1380 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.70 (m, NH), 6.20 (s, 4 OCH₃), 6.60 (d, J = 7 Hz, 2 NCH₃).

C₁₅H₁₉NO₈ (341.4) Ber. C 52.78 H 5.62 N 4.10 Gef. C 52.69 H 5.51 N 4.01

25. *1-Amino-2,3,4,5-tetrakis(methoxycarbonyl)cyclopentadienyl-natrium (8q)*: 0.37 g (1.0 mmol) **4q** wurden mit der äquiv. Menge Natriummethanolat in 5 ml Methanol 1 h unter Rückfluß erhitzt. Durch Einengen gewann man 0.20 g (60%) **8q**, die aus 20 ml Äther/Äthanol (1:1) umkristallisiert wurden: Zers.-P. > 250°C. — IR (Nujol): 3450, 3370, 1740–1700, 1660–1640, 1620–1420 cm⁻¹. — ¹H-NMR (D₂O/TMS extern): τ = 6.23 (s, 2 OCH₃), 6.27 (s, 2 OCH₃).

C₁₅H₁₄NO₈Na (335.3) Ber. C 46.57 H 4.22 N 4.18 Gef. C 46.42 H 4.22 N 4.26

[453/75]