

Synthese und Umlagerung substituierter Bicyclo[2.1.0]pent-2-ene. Eine thermische „walk“-Umlagerung¹⁾

Frank-Gerrit Klärner* und Friedhelm Adamsky

Abteilung für Chemie der Universität Bochum,
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 26. April 1982

Synthese und thermisches Verhalten der 5-Methyl-, 1,5-Dimethyl- und 2,5-Dimethylbicyclo[2.1.0]pent-2-en-5-carbonsäure-methylester **3a,b**, **4a,b**, **5a,b** und -carbonitrile **6a**, **7a,b** werden beschrieben. Die in den Systemen **3a,b** strukturell entartete „walk“-Umlagerung konnte am Beispiel der Dimethylderivate **4a,b**, **5a,b**, **6a** und **7a,b** experimentell nachgewiesen werden. Dazu konkurrierend finden elektrocyclische Ringöffnungen zu den entsprechend substituierten 1,3-Cyclopentadienen statt. Die „walk“-Umlagerungen **4a** → **5a**, **4b** → **5b** und **6a** → **7a** erfolgen bereits bei 0°C stereospezifisch mit der von Woodward und Hoffmann postulierten Inversion am wandernden Kohlenstoff C-5 (0°C: $\Delta G^* = 21.7, 24.8$ bzw. 21.9 kcal/mol). Vermutlich resultieren die überraschend niedrigen Aktivierungsbarrieren nicht allein aus der Resonanzstabilisierung eines aromatischen Übergangszustandes, sondern wesentlich aus der anomal hohen Grundzustandsenthalpie des Bicyclopentensystems.

Synthesis and Rearrangement of Substituted Bicyclo[2.1.0]pent-2-enes.

A Thermal "Walk"-Rearrangement¹⁾

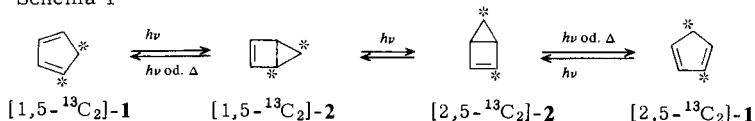
The synthesis and the thermal behaviour of methyl 5-methyl-, 1,5-, and 2,5-dimethylbicyclo[2.1.0]pent-2-ene-5-carboxylates **3a,b**, **4a,b**, **5a,b**, as well as of 1,5- and 2,5-dimethylbicyclo[2.1.0]pent-2-ene-5-carbonitriles **6a**, **7a,b** are reported. The "walk"-rearrangement which is degenerate in the cases of **3a,b** could be detected experimentally with the aid of the dimethyl derivatives **4a,b**, **5a,b**, **6a**, and **7a,b**. Electrocyclic ring opening to the correspondingly substituted 1,3-cyclopentadienes competes with the "walk"-rearrangements. Already at 0°C the "walk"-rearrangements **4a** → **5a**, **4b** → **5b**, and **6a** → **7a** proceed stereospecifically with inversion at the migrating carbon atom C-5 as postulated by Woodward and Hoffmann (0°C: $\Delta G^* = 21.7, 24.8$, and 21.9 kcal/mol). We assume that the surprisingly low activation barriers do not only result from the resonance stabilization of an aromatic transition state but largely from the anomalously high ground-state enthalpy of the bicyclopentene system.

Bei einer Vielzahl fünfgliedriger Heterocyklen, z. B. Derivaten des Furans, Pyrrols und Thiophens, beobachtet man eine photochemische Isomerisierung, die eine Umverteilung der Ringatome bewirkt²⁾. Zur Erklärung dieser ungewöhnlichen Reaktion werden häufig „walk“-Umlagerungen³⁾ in den intermediär gebildeten, valenztautomeren Hetero-bicyclo[2.1.0]pent-2-enen angenommen. Rasche, thermisch induzierte „walk“-Umlagerungen finden nach Lemal et al.⁴⁾ auch in Perfluortetramethyl-5-thiabicyclo[2.1.0]pent-2-en und seinem *exo*-Oxid statt.

Im carbocyclischen Bicyclopenten-System, dessen Stammverbindung van Tamelen et al.⁵⁾ erstmals 1966 durch Photolyse von 1,3-Cyclopentadien synthetisiert haben, interessierte lange Zeit hauptsächlich die elektrocyclische Ringöffnung zu chemisch aktivierten 1,3-Cyclopentadienen⁶⁾.

Bei der Photolyse des Cyclopentadiens $[1,5-^{13}\text{C}_2]\text{-1}$ stellten *Andrews* und *Baldwin*⁷⁾ eine Neuverteilung der ^{13}C -Markierung auf die nicht vicinalen Positionen (C-2 und -5) fest. Die Autoren erklärten dieses Ergebnis mit einer photochemisch induzierten „walk“-Umlagerung im intermediär gebildeten Bicyclopenten ($[1,5-^{13}\text{C}_2]\text{-2} \rightleftharpoons [2,5-^{13}\text{C}_2]\text{-2}$, Schema 1). Nach Resultaten derselben Autoren kann die entsprechende thermische „walk“-Umlagerung jedoch nicht mit der schon bei Raumtemperatur langsam stattfindenden, electrocyclischen Ringöffnung zum Cyclopentadien konkurrieren. Die vorliegende Arbeit hat die noch unbekannte thermische Bicyclopenten-„walk“-Umlagerung sowie die Analyse ihres stereochemischen Verlaufs zum Inhalt.

Schema 1



Als Modellverbindungen haben wir die Bicyclopentenderivate **4a** bis **7b** gewählt, die den für den experimentellen Nachweis und die stereochemische Analyse notwendigen Substitutionsgrad besitzen. Die Substitution beider Wasserstoffe an C-5 im Bicyclopenten unterbindet die schnelle 1,5-Wasserstoffverschiebung im valenztautomeren Cyclopentadien, die sonst zu Komplikationen bei der Synthese der Bicyclopenten-Derivate führen könnte (vide infra). Durch die von *Hoffmann* et al.⁸⁾ und *Günther*⁹⁾ postulierte konjugative Wechselwirkung der Ester- oder Nitrilfunktion an C-5 mit dem Cyclopropanring sollte die Öffnung der Bindung C-1 – C-5 bzw. C-4 – C-5 erleichtert und die der Bindung C-1 – C-4 erschwert werden. Außerdem sollte auch der Übergangszustand der „walk“-Umlagerung von diesen Substituenten energetisch profitieren¹⁰⁾. Man erwartet daher, daß in den Systemen **4a** bis **7b** die thermische „walk“-Umlagerung eher mit der electrocyclischen Ringöffnung konkurrieren kann als im ^{13}C -markierten Stammsystem $[1,5-^{13}\text{C}_2]\text{-2}$.

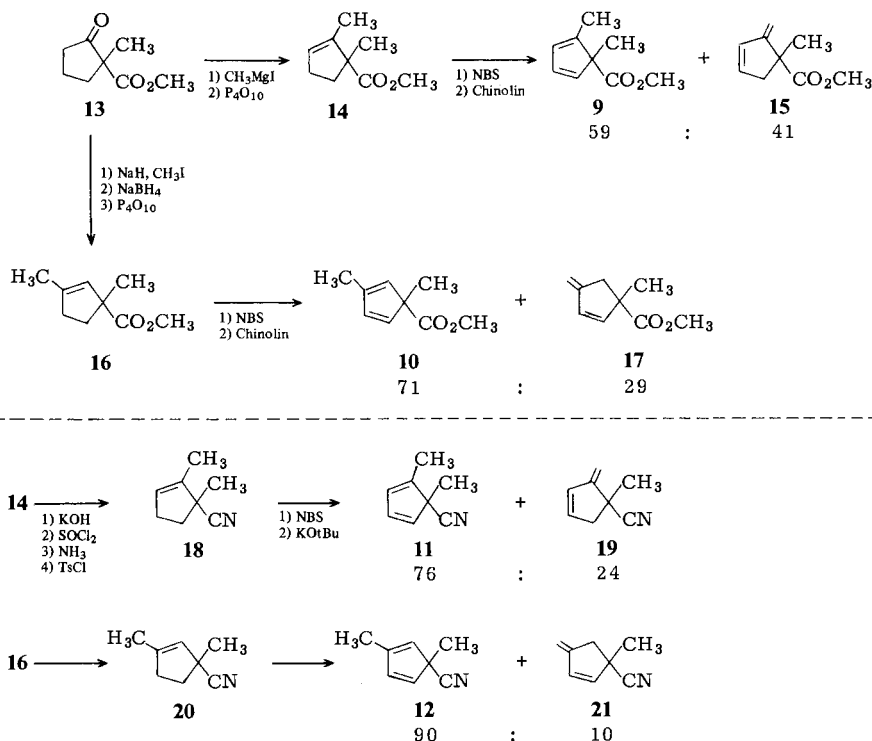
1. Synthese der Bicyclopentene **4a, b** bis **7a, b**

Die einzige bisher erfolgreiche Methode zur Synthese von Bicyclopentenderivaten besteht in der Photolyse der entsprechenden Cyclopentadiene. Versuche, 5,5-Dimethylbicyclo[2.1.0]pent-2-en durch Enthaloxygenierung des entsprechenden 2,3-Dichlor-5,5-dimethylbicyclo[2.1.0]pentans zu erzeugen, führten nicht zu dem gewünschten Ergebnis¹¹⁾. Als Ausgangsverbindungen zu den erwähnten Bicyclo[2.1.0]pentenen wurden daher die 1,3-Cyclopentadienderivate **8** bis **12** synthetisiert.

		X	Y	R ¹	R ²	
	3a	CH ₃	CO ₂ CH ₃	H	H	
	b	CO ₂ CH ₃	CH ₃	H	H	
	4a	CH ₃	CO ₂ CH ₃	CH ₃	H	
	b	CO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	
	5a	CH ₃	CO ₂ CH ₃	H	CH ₃	
	b	CO ₂ CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	
	6a	CH ₃	CN	CH ₃	H	
	b	CN	CH ₃	CH ₃	H	
	7a	CH ₃	CN	H	CH ₃	
	b	CN	CH ₃	H	CH ₃	

Der Methylester **8** war analog der Synthese des entsprechenden Ethylesters nach der Methode von Müller und Herberich¹²⁾ zugänglich. Die übrigen Cyclopentadiene **9** bis **12** wurden ausgehend von dem Ketoester **13**¹³⁾ gemäß Schema 2 dargestellt. Im letzten Syntheseschritt entstand jeweils neben dem erwünschten 1,3-Cyclopentadienderivat **9**, **10**, **11** oder **12** das isomere Methylencyclopentenderivat **15**, **17**, **19** bzw. **21**. Versuche, das Verhältnis der Isomeren durch Änderung der Eliminierungsbedingungen (z. B. mit KOtBu, LiF-Li₂CO₃ oder DBN) zugunsten des 1,3-Cyclopentadienderivates zu verschieben, hatten keinen nennenswerten Erfolg. In allen Fällen konnten jedoch die Isomeren gas- oder flüssigkeitschromatographisch getrennt und an Hand ihrer spektroskopischen Eigenschaften identifiziert werden.

Schema 2



Die Cyclopentadienester **8**, **9** und **10** sind relativ stabil. Beispielsweise schieden sich bei der Aufbewahrung von reinem **8** bei -25 °C erst nach zwei bis drei Monaten Kristalle des Dimerisats ab. Die destillierte flüssige Phase bestand aus unverändertem Cyclopentadien **8**. Die cyansubstituierten Cyclopentadiene **11** und **12** sind dagegen thermisch wesentlich instabiler. Bei -25 °C dimerisieren sie vollständig sowohl in Substanz als auch in 5proz. CCl₄-Lösung innerhalb von 5 bzw. 2 Tagen.

Die Photolyse der Cyclopentadiene **8** bis **12** führte unter den in Tab. 1 angegebenen Bedingungen zu den gewünschten Bicyclopentenderivaten **3a, b** bis **7a, b**. Die Photoly-

semischung bestand jeweils aus den diastereomeren Bicyclopenten sowie dem Ausgangscyclopentadien. Die gaschromatographisch bzw. ^1H -NMR-spektroskopisch ermittelten Produktverhältnisse sind in Tab. 1 angegeben. Die Photolyse von **8** wurde eingehender untersucht. Sie führte zu einem photostationären Zustand von **3a**, **3b** und **8**, der auch ausgehend von **3a** oder **3b** eingestellt werden konnte ($8.5 \cdot 10^{-3}$ M in Pentan, -20°C ; Quarz: Hg-Niederdruckbrenner (254 nm): 48:31:21; Hg-Hochdruckbrenner, HPK 125 (Phillips): 27:41:32). Die mit Benzophenon sensibilisierte Bestrahlung bei 350 nm ergab ausschließlich die electrocyclic Ringöffnung **3a** \rightarrow **8** bzw. **3b** \rightarrow **8**.

Tab. 1. Photolyse der Cyclopentadiene **8** bis **12** (-50°C , Hg-Niederdruckbrenner (254 nm), Quarz, Dimethylether)

Edukt	[g in 350 ml]	Photolyse-dauer [h]	Produkte (Verhältnis in %) ^{a)}
8	1.0	6	3a (35) + 3b (26)
9	0.5	3	4a (21) + 4b (24)
10	0.5	3	5a (31) + 5b (27)
11	1.0	21	6a (42) + 6b (2) ^{b)}
12	1.0	4	7a (37) + 7b (15)

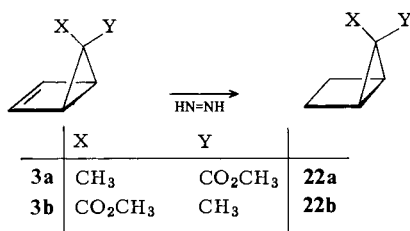
^{a)} Die Differenz zu 100% entfällt jeweils auf das Edukt. – ^{b)} **6b** konnte nicht isoliert werden. Ein Hinweis auf die Bildung von **6b** ergab das GC der Photolysemischung von **11**, in dem sich neben **11** und **6a** ca. 2% **7b** nachweisen ließen, das sich durch Umlagerung von **6b** unter den GC-Bedingungen gebildet haben dürfte (vide infra).

Wegen der geringen thermischen Stabilität der Bicyclopentene wurden die Photolysegemische flüssigkeitschromatographisch bei tiefer Temperatur ($+4$ bzw. -10°C) getrennt. Die Bicyclopenten-Ausbeute verringerte sich dadurch, daß die Bicyclopentene teilweise schon beim Einengen der Photolyselösungen mit den nicht umgesetzten Ausgangscyclopentadienen unter Bildung von Diels-Alder-Addukten weiterreagierten. Die Cyclopentadiene **8** und **12** ließen sich aus den Photolyselösungen durch Zugabe von *N*-Phenylmaleinimid bei -6°C abtrennen. Die Bicyclopentene **3a**, **3b** und **7a**, **7b** sind unter diesen Bedingungen gegenüber *N*-Phenylmaleinimid stabil. Die Diels-Alder-Addition der Cyclopentadiene **9**, **10** und **11** mit *N*-Phenylmaleinimid ist bei -6°C zu langsam, um sie auf diesem Weg abzutrennen. **9**, **10** und **11** reagieren allerdings auch mit den entsprechenden Bicyclopenten wesentlich langsamer als **8** und **12**, so daß hier eine weitgehend verlustfreie LC-Separierung möglich war.

Tab. 2. Chemische Verschiebungen δ [ppm] einiger Bicyclo[2.1.0]pent-2-ene im ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz, -21°C , CCl_4 , TMS)

	3a	3b	4a	4b	5a	5b	6a	7a	7b
1-, 4-H	2.38	2.03	2.31	1.70	2.20	1.93	2.13	2.30	2.04
5-CH ₃	1.60	1.18	1.38	1.16	1.48	1.13	1.62	1.52	1.22
	<i>endo</i> -5-CH ₃ -2			<i>exo</i> -5-CH ₃ -2					
1-, 4-H	2.10			1.90					
5-CH ₃	1.32			0.90					

Die stereochemische Zuordnung der Substituenten an C-5 der diastereomeren Bicyclopentene **3a,b** bis **7a,b** gelang durch ^1H -NMR-spektroskopischen Vergleich mit *endo*- und *exo*-5-Methylbicyclo[2.1.0]pent-2-en (*endo*-5- CH_3 -**2** und *exo*-5- CH_3 -**2**)⁷⁾. Bei der in Tab. 2 getroffenen Zuordnung absorbieren übereinstimmend die Cyclopropan- und Methylwasserstoffe (1-, 4-H bzw. 5- CH_3) der *endo*-5-Methylderivate bei tieferem Feld als die entsprechenden Wasserstoffe der *exo*-5-Methylderivate. Eine unabhängige Überprüfung der Stereochemie an C-5, die zum gleichen Ergebnis wie die NMR-Zuordnung führte, war mit Hilfe eines NMR-Verschiebungsreagenzes an den thermisch stabileren Bicyclopentanen **22a** und **22b** möglich und wird im experimentellen Teil beschrieben. Die Bicyclopentane **22a** und **22b**¹⁴⁾ wurden durch Diimin-Hydrierung der getrennten Bicyclopentene **3a** und **3b** mit nahezu quantitativen Ausbeuten dargestellt.



2. Die thermische Bicyclopenten-„walk“-Umlagerung

A. Thermolyse der Ester **4a,b**, **5a**, **5b** und **3a**, **3b**

Der 1,5-Dimethylbicyclopentenester **4a** lagerte sich bereits bei 0°C innerhalb von 50 Stunden in zwei Produkte um. Das sowohl ^1H -NMR-spektroskopisch als auch gaschromatographisch ermittelte Produktverhältnis betrug übereinstimmend 93:7. Das Hauptprodukt war identisch mit dem unabhängig synthetisierten 2,5-Dimethylbicyclopentenester **5a**, das Nebenprodukt mit dem 1,5-Dimethylcyclopentadienester **9**. Der 17proz. Gehalt an **5a** in der Ausgangsprobe (exp. Teil) ist offensichtlich ebenfalls durch thermische Umlagerung von **4a** unter den Aufarbeitungsbedingungen nach der photochemischen Synthese entstanden. Das bei -21°C aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum des aus **4a**, **4b** und **9** bestehenden Photolysegemisches vor der LC-Trennung enthielt bis zu einer Nachweisgrenze von ca. 2% kein **5a**.

Aus der ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgten, zeitabhängigen Produktverteilung wurden die in Tab. 3 aufgeführte Geschwindigkeitskonstante k und die Gibbs-Aktivierungsenthalpie ΔG^* der „walk“-Umlagerung **4a** \rightarrow **5a** bei 0°C bestimmt. Die Bildung des Nebenproduktes **9** wurde bei dieser Auswertung vernachlässigt, da sie anfangs unter der NMR-spektroskopischen Nachweisgrenze lag. Die angegebenen k - und ΔG^* -Werte der elektrocyclischen Ringöffnung **4a** \rightarrow **9** wurden aus dem schon erwähnten Produktverhältnis von **5a** und **9** (93:7) nach vollständigem Umsatz berechnet. Ein ähnliches thermisches Verhalten zeigte auch der diastereomere 1,5-Dimethylbicyclopentenester **4b**. Allerdings beobachtete man in diesem Fall 97% elektrocyclische Ringöffnung **4b** \rightarrow **9** und nur 3% „walk“-Umlagerung **4b** \rightarrow **5b**. Die Identifizierung der Produkte

Tab. 3. Kinetische Parameter einiger Bicyclopenten-Umlagerungen

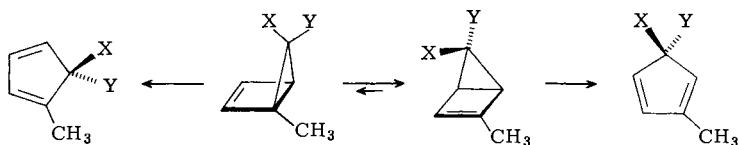
Reaktion	Temp. [°C]	$k \cdot 10^6$ [s ⁻¹]	ΔG^* [kcal/mol]	ΔH^* [kcal/mol]	ΔS^* [cal/K·mol]
4a → 5a ^{a)}	0.0	24.2 ± 0.2	21.7		
4a → 9	0.0	1.8	23.1		
4b → 5b ^{a)}	0.0	0.08	24.8		
4b → 9	0.0	2.50 ± 0.04	22.9		
5a → 10 ^{a)}	50.2	62.7 ± 0.6	25.2		
5b → 10	50.2	140 ± 2	24.7		
3a → 8 ^{b)}	50.5		24.5	25.1 ± 0.1	2.0 ± 0.3
3b → 8	50.5		24.3	25.6 ± 0.2	3.8 ± 0.6
2 → 1 ^{c)}	50.0		24.9	26.3 ± 0.3	4.3 ± 0.9

a) In CCl₄. — b) In Hexan. — c) In der Gasphase¹⁵⁾.

war wieder durch Vergleich mit den unabhängig synthetisierten Derivaten **5b** und **9** möglich. Die in Tab. 3 mit aufgeführten kinetischen Parameter wurden aus der zeitabhängigen Produktverteilung von **4b** und **9** sowie aus dem Verhältnis von **5b** und **9** (3:97) ermittelt.

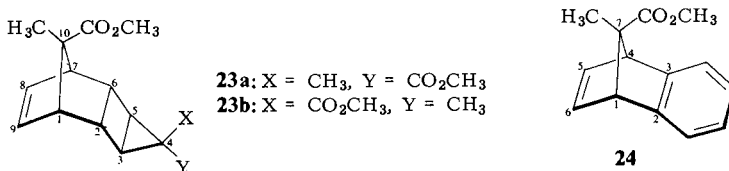
Die 2,5-Dimethylester **5a** und **5b** sind thermisch stabiler als **4a** und **4b**, vergleichbar mit **3a** und **3b** sowie mit dem Stammsystem **2**¹⁵⁾. Oberhalb Raumtemperatur lagern sich **3a**, **3b** und **5a**, **5b** zu den entsprechenden Cyclopentadienderivaten **8** bzw. **10** um. Bei der Thermolyse von **5a** entsteht außer **10** (92%) auch das 1,5-Dimethylcyclopentadien **9** (8%), dessen Bildung auf die Reversibilität der „walk“-Umlagerung **4a** ⇌ **5a** hindeutet¹⁶⁾. Die Gleichgewichtskonzentration von **4a** liegt jedoch unterhalb der spektroskopischen Nachweisgrenze.

Schema 3



X	Y				
CH ₃	CO ₂ CH ₃	9	4a	5a	10
CO ₂ CH ₃	CH ₃	9	4b	5b	10
CH ₃	CN	11	6a	7a	12
CN	CH ₃	11	6b	7b	12

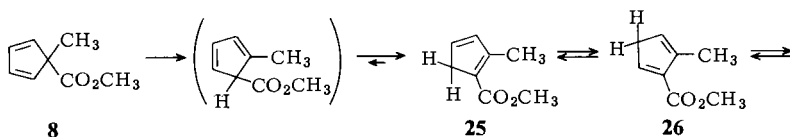
Die Thermolyse von **3a** und **3b** in relativ konzentrierter Lösung (ca. 0.7 M in [D₆]Benzol) bei 40°C ergibt neben dem Cyclopentadien **8** jeweils ein kristallisiertes Produkt, dem aufgrund der spektroskopischen Eigenschaften die Konstitution **23a** bzw. **23b** zugeordnet wurde. Analog zum Stammsystem **2**⁹⁾ reagiert offensichtlich das durch electrocyclic Ringöffnung gebildete Cyclopentadien **8** unter diesen Bedingungen mit dem Edukt **3a** bzw. **3b** im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion zu den Addukten **23a** und **23b** weiter. Bemerkenswert ist, daß der Angriff auf das Cyclopentadien **8** nach unserer Zuordnung nur *syn* bezüglich der Esterfunktion an C-5 erfolgt. Auch die Addition von 1,2-Dehydrobenzol an **8** führt nur zum kristallisierten *syn*-Benzonorbornadien **24**.



Die für die Bestimmung der in Tab. 3 aufgeführten kinetischen Parameter unerwünschte bimolekulare Diels-Alder-Reaktion des gebildeten Cyclopentadiens mit dem Edukt kann durch ca. 100fache Verdünnung so unterdrückt werden, daß keine Adduktbildung mehr nachzuweisen ist. Aus der Temperaturabhängigkeit der k -Werte (vgl. exp. Teil) wurden die in Tab. 3 angegebenen ΔH^* - und ΔS^* -Werte ermittelt. In den Thermolysen von **5a** und **5b** wurden auch in konzentrierteren Lösungen (ca. 0.3 M) entsprechende Diels-Alder-Addukte nicht beobachtet. Der k -Wert der Reaktion **5a** \rightarrow **10** (Tab. 3) wurde aus der Zeitabhängigkeit des gaschromatographisch bestimmten Produktverhältnisses von **5a**, **9** und **10** nach dem kinetischen Ansatz für Parallelreaktionen¹⁷⁾ erhalten. Da im Falle von **5b** eine zur electrocyclic Ringöffnung konkurrierende Umlagerung zu **9** nicht zweifelsfrei (<0.5%) nachweisbar war, erfolgte die Auswertung nach dem einfachen kinetischen Ansatz für irreversible Reaktionen 1. Ordnung.

Thermolysiert man **3a** und **3b** bei 49°C in der Gasphase, dann treten jeweils neben dem Cyclopentadien **8** mindestens zwei neue Substanzen (im gaschromatographisch bestimmten Verhältnis 80:20) auf, deren Bildung druckabhängig ist (Tab. 4). **8** ist unter den Thermolysebedingungen stabil und lagert sich erst bei höheren Temperaturen (153°C, 1.6 Torr, $k = (9.59 \pm 0.22) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $\Delta G^* = 31.1 \text{ kcal/mol}$) in dieselben beiden Substanzen um. Versuche, die beiden Verbindungen aus einer Thermolyse im präparativen Maßstab zu isolieren, mißlangen. Das Gemisch in 10proz. Tetrachlormethanolösung dimerisiert bereits bei -25°C innerhalb weniger Tage. Nach den spektroskopischen Daten des Gemischs entstammen die Verbindungen offensichtlich konsekutiver sigmatroper 1,5-Ester- und Wasserstoffverschiebungen (Schema 4), wie sie auch schon von Hoffmann et al.¹⁸⁾ bei der Thermolyse von **8** in Decalinlösung bei Temperaturen zwischen 90 und 130°C beobachtet wurden.

Schema 4



Das thermische Verhalten der Bicyclo[2.1.0]pent-2-en-Derivate **3a** und **3b** läßt sich folgendermaßen plausibel erklären. Bei der Thermolyse von **3a** oder **3b** entsteht als Folge der hohen Überschußenergie schwingungsangeregtes Cyclopentadien **8**. Im Druckbereich von 0.4 bis 20 Torr konkurrieren die intramolekularen Folgereaktionen von **8** (1,5-Ester- und möglicherweise auch noch 1,5-Wasserstoffverschiebungen) mit der intermolekularen Stoßdesaktivierung. Eine ähnliche druckabhängige Produktverteilung wurde auch in den Thermolysen von 1-⁶⁾, 2-⁶⁾ und 5-Methylbicyclo[2.1.0]pent-2-en⁷⁾ gefunden. Anders als bei **8** konnten allerdings hier die intramolekularen Folgereaktionen (1,5-Wasserstoffverschiebungen in den schwingungsangeregten 1-, 2- und 5-Methyl-1,3-cyclopentadienen) weder durch Druckerhöhung in der Gasphase noch durch Übergang zur Lösung vollständig unterdrückt werden. Da die Überschußenergie der Cyclopentadienderivate, die sich aus Aktivierungs- und Reaktionsenthalpie der Bicyclopenten \rightarrow Cyclopentadien-Isomerisierung (**2** \rightarrow **1**: $26 + 47 = 73 \text{ kcal/mol}$ ^{15,19)}) zusammensetzt, in allen Fällen

Tab. 4. Thermolyse von **3a**, **b** bei $(49.0 \pm 0.2)^\circ\text{C}$ (Gasphase, Ether als Stoßpartner)

Edukt	Druck [Torr]	$k \cdot 10^4$ [s ⁻¹]	Produktverhältnis [8] : [25 + 26]
3a	0.4 ± 0.1	1.45 ± 0.07	30 : 70
	1.2 ± 0.1	1.83 ± 0.03	57 : 43
	1.7 ± 0.1	1.86 ± 0.04	62 : 38
	18.3 ± 0.1	1.98 ± 0.01	95 : 5
	139.0 ± 0.1	1.94 ± 0.02	100 : 0
	CCl ₄ ^{a)}	1.72 ± 0.06	100 : 0
3b	0.6 ± 0.1	1.77 ± 0.07	21 : 79
	1.8 ± 0.2	2.24 ± 0.02	58 : 42
	2.0 ± 0.1	2.31 ± 0.04	59 : 41
	19.4 ± 0.2	2.31 ± 0.03	93 : 7
	160.5 ± 0.1	2.39 ± 0.02	100 : 0
	CCl ₄ ^{a)}	3.09 ± 0.04	100 : 0

a) Thermolyse einer $7.2 \cdot 10^{-3}$ M Lösung von **3a** bzw. **3b** in CCl₄ bei $48.8 \pm 0.2^\circ\text{C}$.

nahezu gleich sein dürfte, ist offensichtlich für die unterschiedliche Druckabhängigkeit einerseits die Molekülgröße (C₈H₁₀O₂ vs. C₆H₈) und andererseits die Aktivierungsbarriere der Folgereaktion der chemisch aktivierten Cyclopentadienderivate verantwortlich. Die Gibbs-Aktivierungsenergie der 1,5-Esterverschiebung in **8** ist mindestens um 5 kcal/mol höher als die der 1,5-Wasserstoffverschiebung in den methylsubstituierten Cyclopentadienen^{6,7)}. Eine Epimerisierung **3a** ⇌ **3b** wurde bei keiner Thermolyse (weder in der Gasphase noch in Lösung) beobachtet. Durch Vergleichsmessungen mit Mischungen von **3a** und **3b** wurde sichergestellt, daß man bei den beschriebenen Versuchen noch 0.2% des jeweils anderen Isomeren hätte nachweisen können.

Auch in den dimethylsubstituierten Systemen fand keine zu den anderen Prozessen konkurrierende Epimerisierung **4a** ⇌ **4b** bzw. **5a** ⇌ **5b** statt.

Den *k*-Werten in Tab. 3 und 4 kann man entnehmen, daß die Position der Estergruppe an C-5 (*exo* oder *endo* bezüglich des Cyclobutenrings) nur einen geringen Effekt auf die Geschwindigkeit der elektrocyclischen Ringöffnung besitzt. Die *endo*-substituierten Derivate **3b**, **4b** und **5b** öffnen sich jeweils um einen Faktor 1.2 bis 2 schneller als die entsprechenden *exo*-Derivate **3a**, **4a** bzw. **5a**. Einen größeren Effekt übt die Esterposition auf die „walk“-Umlagerung aus. Der *exo*-Ester **4a** lagert sich bei 0°C um den Faktor 300 schneller um als der *endo*-Ester **4b**. Da die „walk“-Umlagerung jeweils mit der elektrocyclischen Ringöffnung konkurrieren muß, genügt dieser Faktor, um die „walk“-Umlagerung **4b** → **5b** an die experimentelle Nachweisgrenze zu bringen.

Im Hinblick auf die Möglichkeit, daß die mit einer bemerkenswert geringen Aktivierungsbarriere ablaufende „walk“-Umlagerung auf einem bisher nicht entdeckten Substituenteneffekt der Estergruppe beruhen könnte, war es wünschenswert, zu überprüfen, ob die Umlagerung auch in nicht-ester-substituierten Derivaten abläuft. Für die folgenden Untersuchungen haben wir als Modells substanzen die Nitrile **6a**, **b** und **7a**, **b** gewählt. Die Nitrilgruppe hat als stereochemische Sonde gegenüber der Estergruppe mehrere Vorzüge, die mögliche Nachteile infolge einer aufwendigeren Synthese aufwiegen. Wegen der linearen Anordnung ist ihre Raumerfüllung sehr viel geringer als die der Estergruppe. Sterische Wechselwirkungen entfallen daher weitgehend, sofern sie nicht auf der Längenausdehnung des Substituenten beruhen. Außerdem erlaubt die Nitrilfunktion kaum intramolekulare cyclische Wechselwirkungen, wie sie z. B. bei ther-

mischen Umlagerungen von Methylencyclopropan²⁰⁾ und Cyclopropanester²¹⁾ beobachtet wurden.

B. Thermolyse der Nitrile **6a** und **7a, b**

Wie schon beschrieben, entstand bei der Photolyse von **11** hauptsächlich das 1,5-Dimethylbicyclopenten **6a**, das diastereomere Bicyclopenten **6b**, wenn überhaupt, nur in untergeordnetem Ausmaß (ca. 2%). Von den 2,5-Dimethylderivaten standen beide Diastereomeren **7a** und **7b** für eine Untersuchung zur Verfügung.

Analog zum Ester **4a** lagert sich auch das Nitril **6a** bereits bei 0°C um. Es konkurrieren wieder „walk“-Umlagerung und electrocyclische Ringöffnung diesmal zu den Produkten **7a** und **11** im gaschromatographisch ermittelten Verhältnis 98:1. Aus der ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgten zeitabhängigen Konzentrationsabnahme des Eduktes **6a** und dem Produktverhältnis von **7a** und **11** wurden die Geschwindigkeitskonstanten und Gibbs-Aktivierungsenergien der konkurrierenden Umlagerungen bestimmt (0°C: **6a** → **7a**, $k = (1.74 \pm 0.06) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $\Delta G^* = 21.9 \text{ kcal/mol}$; **6a** → **11**, $k = 1.8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, $\Delta G^* = 24.3 \text{ kcal/mol}$).

Die 2,5-Dimethylnitrile **7a** und **7b** sind stabiler als das 1,5-Dimethylderivat **6a**. Beide lagern sich bei 50°C in 1,5- und 2,5-Dimethylcyclopentadien **11** und **12** um, **7a** im Verhältnis 19:81 und **7b** im Verhältnis 12:88. Das 2,5-Dimethylcyclopentadien **12** ist in beiden Fällen das erwartete Produkt der electrocyclischen Ringöffnung. Das 1,5-Dimethylcyclopentadien **11** hat sich offensichtlich aus **7a** oder **7b** durch „walk“-Umlagerung zu **6a** bzw. **6b** und anschließende Ringöffnung gemäß Schema 3 gebildet. Der signifikante Anteil von **11** in beiden Thermolysen weist darauf hin, daß im Gegensatz zu den estersubstituierten Systemen **4a**, **5a** und **4b**, **5b** in beiden Nitrilsystemen **6a**, **7a** und **6b**, **7b** die „walk“-Umlagerung in verstärktem Maße mit der electrocyclischen Ringöffnung konkurrieren kann. Aus der Zeitabhängigkeit des gaschromatographisch ermittelten Produktverhältnisses wurden die Geschwindigkeitskonstanten der electrocyclischen Ringöffnungen **7a** → **12** [50.0°C: $k = (4.28 \pm 0.07) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $\Delta G^* = 25.4 \text{ kcal/mol}$] und **7b** → **12** [50.6°C: $k = (5.28 \pm 0.12) \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$; $\Delta G^* = 26.8 \text{ kcal/mol}$] ermittelt. Extrapoliert man die bei 0°C bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen **6a** → **7a** und **6a** → **11** auf 50°C, dann läßt sich aus der Zeitabhängigkeit des Produktverhältnisses von **7a**, **11** und **12** auch die Geschwindigkeitskonstante der „walk“-Umlagerung **7a** → **6a** berechnen (Tab. 5). Analog kann man auch bei den estersubstituierten Systemen **4a**, **5a**, **9** und **10** verfahren. Die Ergebnisse sind in Tab. 5 mit aufgeführt.

Tab. 5. Relative Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{rel.}}$ und ΔG^* -Werte bei 50°C

Reaktion	$k_{\text{rel.}}$	ΔG^* [kcal/mol]	Reaktion	$k_{\text{rel.}}$	ΔG^* [kcal/mol]
7a → 12	1	25.4	5a → 10	1	25.2
7a → 6a	6	24.2	5a → 4a	0.6	25.5
6a → 7a	227	21.9	4a → 5a	209	21.7
6a → 11	10	23.9	4a → 9	33	22.9

Im Hinblick auf die Möglichkeit, daß die Bicyclopenten-„walk“-Umlagerung über einen ionischen Mechanismus (Heterolyse der C-1 – C-5-Bindung im Bicyclo[2.1.0]-

pent-2-en) abläuft, haben wir die Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktionen von **6a**, **7a** und **7b** überprüft. Der Übergang von Tetrachlormethan zu Acetonitril erbrachte weder auf die Geschwindigkeitskonstanten noch auf die Produktverhältnisse einen signifikanten Effekt (z. B. **6a** → **7a**: 0°C $k_{\text{CH}_3\text{CN}}/k_{\text{CCl}_4} = 1.3$)²²⁾.

3. Diskussion der Ergebnisse

Die beobachtete Stereochemie der thermischen „walk“-Umlagerung in allen hier untersuchten Bicyclopentensystemen entspricht jeweils einer Inversion am wandernden Kohlenstoff C-5 (si-Prozeß). Eine signifikante Abweichung der Stereoselektivität von 100% konnte in keinem Fall nachgewiesen werden. Die bei den „walk“-Umlagerungen der Dimethylbicyclopentene **4a, b** ⇌ **5a, b** und **6a, (b)** ⇌ **7a, b** erhaltenen stereochemischen Ergebnisse werden durch das thermische Verhalten der Methylbicyclopentene **3a, b** bestätigt. In diesen Systemen ist die „walk“-Umlagerung mit Inversion an C-5 strukturell entartet, während die Umlagerung mit Retention an C-5 (sr-Prozeß) eine *exo-endo*-Isomerisierung **3a** ⇌ **3b** bewirken müßte. Eine entsprechende *exo-endo*-Isomerisierung wurde in keinem Fall beobachtet. Allerdings ist der Temperaturbereich, in dem man eine Umwandlung diastereomerer Bicyclopentene untersuchen kann, durch die konkurrierende elektrocyclische Ringöffnung eingeschränkt. Eine bei höherer Temperatur möglicherweise stattfindende Diastereomerisierung ist daher experimentell nicht nachweisbar.

Die stereochemischen Ergebnisse widersprechen quantenmechanischen MINDO/2-Berechnungen²³⁾, die eine bevorzugte Wanderung von C-5 unter Retention vorausgesagt haben ($\Delta E_{\text{ber.}} = E_{\text{si}} - E_{\text{sr}} = 4 \text{ kcal/mol}$). Sie erfüllen statt dessen die stereochemischen Voraussetzungen für einen Orbitalsymmetrie-kontrollierten Prozeß²⁴⁾.

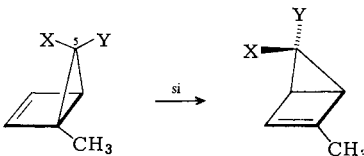
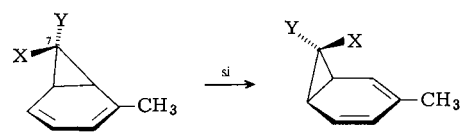
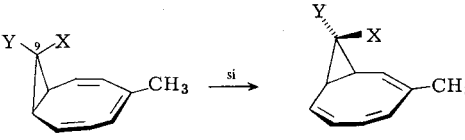
Allerdings erfolgt die „walk“-Umlagerung in den vinylogenen Systemen Bicyclo[4.1.0]hepta-2,4-dien (Norcaradien)²⁵⁾ und Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien²⁶⁾ ebenfalls mit Inversion am wandernden Kohlenstoff (C-7 bzw. C-9). Die Stereoselektivität ist dort ähnlich hoch wie im Bicyclo[2.1.0]pent-2-en. Das stereochemische Ergebnis der Norcaradien-„walk“-Umlagerung widerspricht der Voraussage der Woodward-Hoffmann-Regeln. Der stereochemische Verlauf ist somit für die „walk“-Umlagerungen in den [n.1.0]-Bicyclen kein ausreichendes Kriterium, um zwischen einem konzertierten und nicht-konzertierten Prozeß zu differenzieren.

Die „walk“-Umlagerungen der vinylogenen Systeme Bicyclo[2.1.0]pent-2-en, Bicyclo[4.1.0]hepta-2,4-dien und Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien, die jeweils gleiche Substituenten an C-5, C-7 bzw. C-9 tragen, besitzen allerdings sehr unterschiedliche Aktivierungsparameter, die in Schema 5 zusammengestellt sind. In allen drei Fällen wird die „walk“-Umlagerung durch die Öffnung einer vergleichbar substituierten Cyclopropanbindung eingeleitet²⁷⁾. Die gegenüber der Norcaradien-Umlagerung überraschend geringe Aktivierungsbarriere der Bicyclopenten-„walk“-Umlagerung könnte, wie die der Bicyclo[6.1.0]nonatrien-Umlagerung, als Ausdruck der Resonanzenergie eines aromatischen Übergangszustandes interpretiert werden. Wir vermuten jedoch, daß die geringe Aktivierungsbarriere der Bicyclopenten-Umlagerung nicht allein aus der Resonanzstabilisierung des Übergangszustandes resultiert, sondern wesentlich auf der hohen Grundzustandsenthalpie des Bicyclopentensystems beruht. Für die olefinische Doppel-

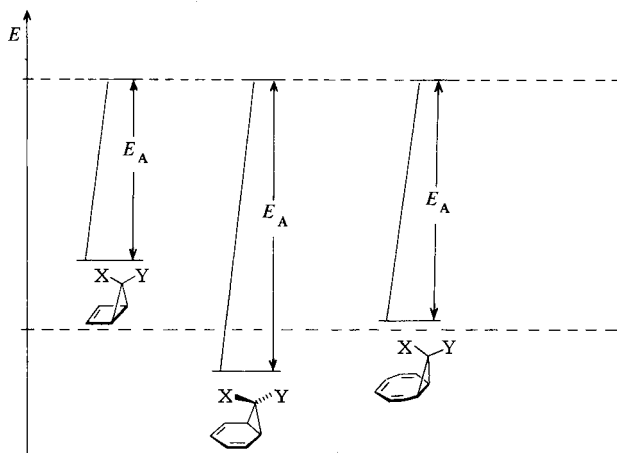
bindung der Stammverbindung Bicyclo[2.1.0]pent-2-en (**2**) und seines 5,5-Dimethylderivats [5,5-(CH₃)₂]-**2** wurde eine um 9.9 bzw. 9.4 kcal/mol höhere Hydrierwärme (25 °C: $\Delta H = 42.5$ bzw. 42.0 kcal/mol) als für die Doppelbindung von Bicyclo[2.2.0]hex-2-en ermittelt¹⁹⁾. Der erhöhte Energieinhalt wird auf eine anti-aromatische Destabilisierung des Bicyclo[2.1.0]pent-2-en-Grundzustandes zurückgeführt und muß bei einer Abschätzung der Resonanzstabilisierung des Übergangszustandes der „walk“-Umlagerung im Bicyclopentensystem mitberücksichtigt werden.

Die beobachtete Alternanz der Aktivierungsparameter könnte vollständig auf Grundzustandseffekten beruhen, unabhängig davon, ob die „walk“-Umlagerungen konzertiert oder nicht-konzertiert sind^{28a)}. Bei einer zum Bicyclopenten analogen kon-

Schema 5

Reaktion	X	Y	ΔG^* [kcal/mol]	Temp. [°C]
	CH ₃	CO ₂ CH ₃	21.7	0.0
	CH ₃	CN	21.9	0.0
	CH ₃	CO ₂ CH ₃ ²⁵⁾	37.1	180.0
	CH ₃	CN	35.3	180.5
	CH ₃	CN ²⁶⁾	28.8	102.5
	CN	CH ₃	29.0	102.5

Schema 6



jugativen Wechselwirkung des Dreirings mit dem ungesättigten π -System erwartet man für den Norcaradien-Grundzustand eine Resonanzstabilisierung im Sinne eines Homobenzols^{28b)}. Dadurch sollte die Aktivierungsbarriere der „walk“-Umlagerung in diesem System erhöht werden (Schema 6). Zur Zeit wird versucht, den Grundzustandseffekt im Norcaradien quantitativ zu erfassen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Den Herren M. Wette und R. Breuckmann gilt unser Dank für die Mitarbeit bei den Synthesen und kinetischen Analysen. Herrn Dr. F. Scheidt danken wir für die Bereitstellung „maßgeschneiderter“ GC-Glaskapillarsäulen.

Experimenteller Teil

Schmpp. und Sdpp.: unkorrigiert. – ¹H-NMR-Spektren: 60 MHz Modell NV 14 (Varian), innerer Standard TMS, δ = 0 ppm. – IR-Spektren: Gitterspektrometer 325 und 257 (Perkin-Elmer). – Massenspektren: Modell CH-5 (Varian-MAT) bei 70 eV. MAT Z 31 (Varian). – UV-Spektren: Cary 17 (Varian). – GC-Analysen: Modell F-22 (Perkin-Elmer): Säule 1: 40 m Marlophen 814 Glaskapillare, \varnothing_i = 0.28 mm, Säule 2: 3 m 10% Fraktonitril II auf Varaport 30, \varnothing = 1/8", Säule 3: 20 m Marlophen 814 Glaskapillare, \varnothing_i = 0.28 mm, Säule 4: 20 m Squalan Glaskapillare, \varnothing_i = 0.4 mm. – Quantitative Auswertung der GC-Analysen mit Minigrator (Spectra-Physics). Retentionszeiten (t_R) in min. – GC-Trennungen: Modell 90P (Varian): Säule 5: 4 m 20% DEGS auf Kieselgur 60/100 mesh, \varnothing = 3/8", Säule 6: 4 m 20% Squalan auf Chromosorb PDMCS 80/100 mesh, \varnothing = 1/4", Trägergas: He. – LC-Trennung: Duramat-Dosiereinrichtung (Schleife aus PVC-Schlauch, \varnothing_i = 1 mm, Aufgabevolumen ca. 4 ml), Kolbenpumpe (ProMinent electronic, Typ 1001 SC), Druck 2–3 bar, Durchflußmenge ca. 3 ml/min, Ultrarac-Fraktions-sammler 7000 (LKB), UV-Detektor Uvicord 4701 A (254 nm, LKB), Säule A: Lobar®-Fertigsäule, LiChroPrep Si 60, Korngröße 63–125 μ m, Größe C (440 \times 37 mm) (Merck), Säule B: Aluminiumoxid 90, neutral, Aktivitätsstufe 2–3 (3% H₂O), Korngröße 63–125 μ m (310 \times 25 mm). Die Destillation des Laufmittels bei Fraktionen thermolabiler Substanzen erfolgt bei reduziertem, konstantem Druck (Vakuumkonstanthalter) über eine kühlbare, mit Strahlwendeln gefüllte Destillationskolonne und einem mit Trockeneis gekühlten Dephlegmator. – Photolysen: rührbare Apparatur für Tieftemperaturphotolysen 13/100 (H. Mangels, Bornheim-Roisdorf), mit ungekühltem Quarzschacht, Lichtquellen: Hg-Niederdruckbrenner NK 25/7 (Quarzlampen GmbH, Hanau), Hg-Hochdruckbrenner HPK 125 (Philips). – Gasphasenthermolyse in der beschriebenen 20-l-Pyrex-Kolben-Apparatur²⁹⁾. – Die kinetischen Messungen wurden nach der Methode der geringsten Fehlerquadrate ausgewertet. Die angegebenen Fehler sind Standardabweichungen.

1-Methyl-2-oxocyclopentancarbonsäure-methylester (13): Ausgehend von 174 g (1 mol) Adipinsäure-dimethylester wird **13** gemäß der Literaturvorschrift^{13b)} dargestellt. Vor der Zugabe des Methyljodids wird die Reaktionsmischung in 500 ml wasserfreiem Dimethylformamid gelöst. Die Aufarbeitung erfolgt mit Wasser und Ether. Ausb. an **13** 124 g (79%), Sdp. 100°C/13 Torr.

2-Hydroxy-1-methylcyclopentancarbonsäure-methylester: Zu der im Eisbad gekühlten Lösung von 52.0 g (0.33 mol) **13** in 180 ml wasserfreiem Methanol gibt man unter Rühren 4.4 g (0.12 mol) NaBH₄. Nach jeder Zugabe wartet man, bis die Temp. der Mischung auf +5°C gefallen ist. Nach 2 h bei 0°C neutralisiert man die Mischung mit ca. 2 N HCl. Methanol wird i. Wasserstrahlvak. abdestilliert, die ausgefallene Borsäure abgenutscht und das Filtrat dreimal mit Ether extrahiert. Die Etherlösung wird mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Ausb. nach der Destillation 38 g (73%), Sdp. 110–114°C/23 Torr. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.15

(s, 1-CH₃), 1.3–2.3 (m, 3-, 4-, 5-H), 3.1 (s, OH), 3.65 (s, OCH₃), 3.70 (s, OCH₃), 3.70–4.50 (m, 2-H). – IR (CCl₄): 3640–3400 (O–H), 1720 cm⁻¹ (C=O). Aus dem Intensitätsverhältnis der Estersignale im ¹H-NMR-Spektrum geht hervor, daß offensichtlich beide Diastereomere im Verhältnis 40:60 gebildet worden sind. Das Produktgemisch wird ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe eingesetzt.

3- und 4-Methyl-1-cyclopenten-3- bzw. -4-carbonsäure-methylester: Die gerührte Mischung von 38.0 g (0.24 mol) 2-Hydroxy-1-methylcyclopentancarbonsäure-methylester, 60 ml wasserfreiem Benzol und 15.1 g P₄O₁₀ wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt analog zur Vorschrift des entsprechenden Ethylesters¹²). Ausb. 23.8 g (71%), Sdp. 55–57°C/18 Torr. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.27 (s, 3- bzw. 4-CH₃), 1.5–2.9 (m, 4-, 5- bzw. 3-, 5-H), 3.63 (s, OCH₃), 3.65 (s, OCH₃), 5.7 (m, 1-, 2-H). – IR (CCl₄): 3060 (=CH), 1737 cm⁻¹ (C=O). – MS: m/e = 140 (3%, M⁺), 81 (100%, M – CO₂CH₃).

Das Reaktionsprodukt dürfte nach der GC- und NMR-Analyse aus den Doppelbindungsisomeren 3- und 4-Methyl-1-cyclopenten-3- bzw. -4-carbonsäure-methylester im Verhältnis 2:1 bestehen. Eine Trennung wurde nicht vorgenommen.

5-Methyl-1,3-cyclopentadien-5-carbonsäure-methylester (8): 4.0 g (29 mmol) des Olefins aus der vorstehenden Stufe, 5.3 g (30 mmol) *N*-Bromsuccinimid (NBS) und 0.1 g Azobisisobutyronitril (AIBN) in 50 ml wasserfreiem CCl₄ werden analog zur Vorschrift des Ethylesters¹²) umgesetzt. Ausb. 6.0 g (96%) an nicht weiter identifiziertem Monobromid, Sdp. 96–100°C/10 Torr. Die gerührte Mischung aus 5.4 g (25 mmol) destilliertem Monobromid und 7.9 g (61 mmol) Chinolin wird 15 min bei 110°C erhitzt. Die auf 40°C abgekühlte Mischung wird i. Wasserstrahlvak. bis 90°C (Temp. des Destillats) destilliert. Das Destillat wird bis zur sauren Reaktion mit eiskalter verd. Salzsäure gewaschen. Die wäßrige Phase wird zweimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand i. Wasserstrahlvak. destilliert. Ausb. 2.2 g (65%) **8**, Sdp. 49–51°C/13 Torr. Reinheit 97.5% (GC: Säule 1, 30°C). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.44 (s, 5-CH₃), 3.63 (s, OCH₃), 6.40 (s, breit, 1- bis 4-H). – IR (CCl₄): 1725 cm⁻¹ (C=O). – UV (Cyclohexan): λ_{max} = 253 nm (ε = 2100). – MS: m/e = 138 (35%, M⁺), 107 (20%, M⁺ – OCH₃), 79 (100%, M⁺ – CO₂CH₃).

C₈H₁₀O₂ Ber. 138.0681 Gef. 138.0689 (MS)

2,3-Dimethyl-1-cyclopenten-3-carbonsäure-methylester (14)³⁰: Die Lösung von CH₃MgI in 200 ml wasserfreiem Ether, dargestellt aus 13.0 g (0.54 mol) Magnesiumspänen und 85.2 g (0.6 mol) CH₃I, wird bei Raumtemp. zur gerührten Lösung von 79.5 g (0.51 mol) Keton **13** in 1 l wasserfreiem Ether zutropft. Die Mischung wird unter Erwärmung gelb, und ein farbloser Niederschlag fällt aus. Nach zweistündigem Erhitzen unter Rückfluß hydrolysiert man mit 2 l gesättigter NH₄Cl-Lösung. Die etherische Phase wird mit 300 ml gesättigter NaHCO₃-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Abziehen des Ethers destilliert man den Rückstand. Ausb. an 2-Hydroxy-1,2-dimethylcyclopentancarbonsäure-methylester 66.2 g (75.5%), Sdp. 98–103°C/10 Torr.

Der Alkohol wird nach der beim 3-Methyl-1-cyclopenten-3-carbonsäure-methylester angegebenen Vorschrift dehydratisiert. Ausb. aus 120.0 g (0.70 mol) Alkohol, 44 g P₄O₁₀ und 180 ml Benzol: 75.4 g **14** (70%), Sdp. 60–62°C/10 Torr. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.25 (s, 3-CH₃), 1.65 (m, 2-CH₃), 1.5–2.6 (m, 4-, 5-H), 3.62 (s, OCH₃), 5.40 m (1-H). – IR (CCl₄): 1730 cm⁻¹ (C=O). – MS: m/e = 154 (7%, M⁺), 95 (100%, M⁺ – CO₂CH₃).

1,5-Dimethyl-1,3-cyclopentadien-5-carbonsäure-methylester (9) und 4-Methyl-3-methylen-1-cyclopenten-4-carbonsäure-methylester (15): Analog zur Vorschrift der Bromierung von 3-Methyl-1-cyclopenten-3-carbonsäure-methylester werden 85.0 g (0.55 mol) **14** mit 104.6 g (0.59 mol) NBS und 1.2 g AIBN in 1 l CCl₄ umgesetzt. Ausb. 95.6 g (74%), Sdp. 90–95°C/10 Torr.

Die Dehydrobromierung analog zur Synthese von **8** liefert aus 95.6 g (0.41 mol) Bromid und 132.9 g (1.03 mol) Chinolin 55 g (88%) einer Mischung aus **9** und **15**, Sdp. 68–70°C/Torr, im Verhältnis 59:41 (GC: Säule 2, 100°C, 30 ml He/min, **9** (t_R = 10.8)), **15** (14.9). GC-Trennung: Säule 5, 110°C, 150 ml He/min.

9: $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.32 (s, 5- CH_3), 1.90 (d, 1- CH_3 , J = 1.5 Hz), 3.56 (s, OCH_3), 5.95 (m, 2-H), 6.25 (m, 3-, 4-H). – IR (CCl_4): 1730 cm^{-1} (C=O). – UV (n -Hexan): λ_{max} = 258 nm (ϵ = 2920). – MS: m/e = 152 (75%, M^+), 93 (100%, $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ (152.2) Ber. C 71.03 H 7.95 Gef. C 71.43 H 8.09

15: $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.32 (s, 4- CH_3), 2.25 (d, 5-H, *cis* zu 4- CH_3), 3.23 (d, 5'-H *trans* zu 4- CH_3 , $J_{5,5'}$ = 18 Hz), 3.53 (s, OCH_3), 4.90, 4.84 (2 s, = CH_2), 6.02 (s, breit, 1-, 2-H). – IR (CCl_4): 1735 (C=O), 1635 cm^{-1} (C=C). – UV (n -Hexan): λ_{max} = 228 nm (ϵ = 32800). – MS: m/e = 152 (57%, M^+), 93 (100%, $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$).

1,3-Dimethyl-1-cyclopenten-3-carbonsäure-methylester (16): 102.0 g (0.6 mol) 1,3-Dimethyl-2-oxocyclopentancarbonsäure-methylester, dargestellt aus **13** gemäß Vorschrift^{13b)}, werden mit 7.8 g (0.21 mol) NaBH_4 in 300 ml wasserfreiem Methanol reduziert. Ausb. 84.0 g (81%), Sdp. 106–108°C/13 Torr. 101.5 g (0.59 mol) 2-Hydroxy-1,3-dimethylcyclopentancarbonsäure-methylester werden mit 37 g P_4O_{10} in 140 ml Benzol dehydratisiert. Ausb. 69.0 g (76%), Sdp. 67–68°C/13 Torr. Laut GC (Säule 6, 100°C) und $^1\text{H-NMR}$ entsteht **16** und der isomere 1,4-Dimethyl-1-cyclopenten-4-carbonsäure-methylester im Verhältnis 1:1. Das Gemisch wird ohne Trennung weiterverwendet. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.24, 1.27 (s, 3- bzw. 4- CH_3), 1.70 (d, 1- CH_3), 1.75–3.10 (m, >C-H), 3.56, 3.60 (OCH_3), 5.15 (m, =CH).

2,5-Dimethyl-1,3-cyclopentadien-5-carbonsäure-methylester (10) und 5-Methyl-3-methylen-1-cyclopenten-5-carbonsäure-methylester (17): 64.2 g (0.42 mol) **16** (und das isomere Olefin) werden mit 80.0 g (0.45 mol) NBS und 1.0 g AIBN bromiert. Ausb. 84.8 g (87%), Sdp. 110–115°C/15 Torr. 20.0 g (86 mmol) Bromid werden mit 27.8 g (0.22 mol) Chinolin dehydrobromiert. Ausb. 9.0 g (69%) einer Mischung aus **10** und **17**, Sdp. 68–72°C/10 Torr, im Verhältnis 71:29 (GC: Säule 2: 100°C, 30 ml He/min, **10** (t_R = 12.9), **17** (15.2)). GC-Trennung: Säule 5, 110°C, 150 ml He/min.

10: $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.35 (s, 5- CH_3), 1.92 (d, 2- CH_3 , J = 2 Hz), 3.58 (s, OCH_3), 5.85 (m, 1-H), 6.0–6.3 (m, 3-, 4-H). – IR (CCl_4): 1730 cm^{-1} (C=O). – UV (n -Hexan): λ_{max} = 253 nm (ϵ = 1420). – MS: m/e = 152 (36%, M^+), 93 (100%, $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ Ber. 152.0837 Gef. 152.0829 (MS)

17: $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.39 (s, 5- CH_3), 2.29, 3.13 (aufgespaltenes AB-Spektrum für 4-, 4'-H, $J_{4,4'}$ = 17 Hz), 3.78 (s, OCH_3), 4.83 (m, = CH_2), 6.04 (m, 1-, 2-H). – IR (CCl_4): 1735 (C=O), 1638 cm^{-1} (C=C). – UV (n -Hexan): λ_{max} = 233 nm (ϵ = 14100). – MS: m/e = 152 (22%, M^+), 93 (100%, $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$).

2,3-Dimethyl-1-cyclopenten-3-carbonitril (18): Die gerührte Mischung von 71.0 g (0.46 mol) Ester **14** und 0.6 l 20proz. Kalilauge wird 2 h bei 80°C erhitzt. Zu der abgekühlten homogenen Lösung wird unter Eiskühlung halbkonz. Salzsäure bis pH 1 zugetropft. Nach Extraktion mit Ether, Trocknen über MgSO_4 und Abziehen des Ethers wird der Rückstand destilliert. Ausb. 43.8 g (68%) 2,3-Dimethyl-1-cyclopenten-3-carbonsäure, Sdp. 110–114°C/10 Torr. Die spektroskopischen Daten entsprechen denen der Literatur³⁰.

Die gerührte Mischung von 43.0 g (0.31 mol) der Carbonsäure, 75.5 g (0.63 mol) Thionylchlorid und 1.5 ml Pyridin in 0.5 l wasserfreiem Ether wird unter Rückfluß erhitzt (ca. 5 h), bis keine sauren Gase mehr entwickelt werden. Die auf Raumtemp. abgekühlte Reaktionsmischung wird filtriert, der Ether abgezogen und der Rückstand destilliert. Ausb. 38.3 g (79%) 2,3-Dimethyl-1-cyclopenten-3-carbonsäurechlorid, Sdp. 53°C/10 Torr. In die gerührte Lösung von 38.0 g (0.24

mol) des Säurechlorids in 300 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 leitet man bei 0°C 2 h trockenes Ammoniakgas ein, rührt 1 h bei Raumtemp., filtriert den entstandenen Niederschlag von NH_4Cl ab, wäscht ihn gründlich mit CH_2Cl_2 und engt das Filtrat ein. Das kristalline 2,3-Dimethyl-1-cyclopenten-3-carbonamid wird im Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 25.5 g (76%), Schmp. 58°C .

Zu der gerührten Mischung von 25.2 g (0.18 mol) des Carbonamids in 60 ml wasserfreiem Pyridin tropft man innerhalb von 15 min bei $2-5^\circ\text{C}$ die Lösung von 34.6 g (0.18 mol) *p*-Toluolsulfonylchlorid (TsCl) in 60 ml wasserfreiem Pyridin (Argon-Atmosphäre). Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemp. gerührt und mit 250 wasserfreiem Ether verdünnt. Den Niederschlag filtriert man ab, wäscht ihn zweimal mit Ether und extrahiert das Filtrat mehrmals mit verd. Salzsäure, bis die wäßrige Phase schwach sauer ist. Nach Trocknen der organischen Phase mit MgSO_4 und Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand destilliert. Ausb. 20.6 g (94%) **18**, Sdp. $55^\circ\text{C}/10$ Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.39$ (s, 3- CH_3), 1.79 (d, 2- CH_3), 1.9–2.65 (m, 4-, 5-H), 5.54 (m, 1-H). – IR (CCl_4): 2235 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$). – MS: $m/e = 121$ (25%, M^+), 106 (100%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$).

1,5-Dimethyl-1,3-cyclopentadien-5-carbonitril (11) und 4-Methyl-3-methylen-1-cyclopenten-4-carbonitril (19): Die gerührte Mischung von 6.1 g (50 mmol) **18**, 9.8 g (55 mmol) NBS und 0.1 g AIBN in 100 ml CCl_4 wird 2 h auf 80°C erhitzt, bis das gebildete Succinimid an der Oberfläche der CCl_4 -Phase schwimmt. Nach Abkühlen auf 0°C wird das Succinimid abfiltriert und zweimal mit eiskaltem CCl_4 gewaschen. Das Filtrat wird eingengt und der Rückstand destilliert. Ausb. an Bromid 8.1 g (81%), Sdp. $111-115^\circ\text{C}/10$ Torr. Es kann im Kühlschrank unter Lichtausschluß einige Tage aufbewahrt werden. Zu der mit Eis gekühlten, gerührten Mischung von 3.0 g (25 mmol) Kalium-*tert*-butylat (KOtBu) in 40 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) tropft man eine Lösung von 4.0 g (20 mmol) Bromid in 10 ml THF. Die Reaktionsmischung wird 1 h unter Rückfluß erhitzt, unter Eiskühlung mit Wasser hydrolysiert und schnell dreimal mit Ether extrahiert. Der Etherextrakt wird dreimal mit gesättigter NaCl -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel zieht man möglichst schnell i. Wasserstrahlvak. bei 20°C ab. Der Rückstand wird destilliert. Ausb. 1.8 g (74%) einer Mischung von **11** und **19**, Sdp. $70-73^\circ\text{C}/10$ Torr, im Verhältnis 76:24 (GC: *Säule 1*, 30°C , 4 bar H_2 : **11** ($t_R = 24.6$), **19** (38.2)). LC-Trennung: *Säule A* bei 4°C , Laufmittel Pentan/Ether (9:1). 1. Fraktion: 99.8% **11** und 0.2% **19**. Destillationsbedingungen für das Laufmittel: Bad 0°C , Kolonne -3°C , 160 Torr. Kurzwegdestillation des Rückstandes, Raumtemp., 10^{-3} Torr. 2. Fraktion: reines **19**. **11** kann mehrere Tage auf Trockeneis gelagert werden.

11: $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.42$ (s, 5- CH_3), 2.06 (d, 1- CH_3 , $J = 1.5\text{ Hz}$), 5.95–6.50 (m, 2-, 3-, 4-H). – IR (CCl_4): 2235 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$). – UV (*n*-Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 253$ ($\epsilon = 3800$), 201 nm (300). – MS: $m/e = 119$ (44%, M^+), 104 (100%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}$ (119.2) Ber. C 80.63 H 7.61 Gef. C 79.78 H 7.78

19: $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.47$ (s, 4- CH_3), 2.50, 3.13 (aufgespaltenes AB-Spektrum, 5-, 5'-H, $J_{5,5'} = 17.5\text{ Hz}$), 5.05 (m, $=\text{CH}_2$), 6.0 (m, 1-, 2-H). – IR (CCl_4): 2240 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1642 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). – UV (*n*-Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 222\text{ nm}$ ($\epsilon = 18600$). – MS: $m/e = 119$ (26%, M^+), 104 (100%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$).

2,5-Dimethyl-1,3-cyclopentadien-5-carbonitril (12) und 5-Methyl-3-methylen-1-cyclopenten-5-carbonitril (21): Die Synthese von **12** und **21** aus **16** (und dem Doppelbindungsisomeren von **16**) folgte der Vorschrift für **11** und **19** aus **14**. Alkalische Hydrolyse der Esterfunktion in **16**: Ausb. 95%, Sdp. $124-125^\circ\text{C}/15$ Torr; Chlorierung mit Thionylchlorid: Ausb. 92%, Sdp. $67-68^\circ\text{C}/15$ Torr; Ammonolyse der Säurechloridfunktion: Ausb. 95%, Schmp. 95°C ; Dehydratisierung der Amidfunktion: Ausb. 87%, Sdp. $74-76^\circ\text{C}/17$ Torr; NBS-Bromierung: Ausb. 62%, Sdp. $120-122^\circ\text{C}/15$ Torr; Dehydrobromierung: Ansatz: 4.0 g (20 mmol) Bromid in 10 ml THF und 3.0 g (25 mmol) KOtBu in 20 ml THF, Reaktionsdauer 15 min in siedendem THF. Nach

etherischer Aufarbeitung Kurzwegdestillation: 30°C/10⁻³ Torr, Ausb. 2.0 g (84%) einer Mischung aus **12** und **21** im Verhältnis 90:10 (GC: Säule 1, 30°C, 4 bar H₂: **12** (*t_R* = 17.8), **21** (19.2). GC-Trennung: Säule 6, 100°C, 200 ml He/min. GC-Reinheit von **12** nach der Trennung 99.5%. Reines **12** ist nur bei -78°C einige Tage beständig.

12: ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.45 (s, 5-CH₃), 1.95 (d, 2-CH₃, *J* = 1.5 Hz), 5.85 (m, 1-H), 6.20 (m, 3-, 4-H). – IR (CCl₄): 2237 (C≡N), 1628 cm⁻¹ (C=C). – UV (*n*-Hexan): λ_{max} = 250 (ε = 2070), 202 nm (1030). – MS: *m/e* = 119 (35%, M⁺), 104 (100%, M⁺ – CH₃).

C₈H₉N (119.2) Ber. C 80.63 H 7.61 Gef. C 80.49 H 7.48

21: ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.43 (s, 5-CH₃), 2.48, 3.07 (aufgespaltenes AB-Spektrum, 5-, 5'-H, *J*_{5,5'} = 17 Hz), 4.88 (m, =CH₂), AB-Spektrum, zentriert bei 6.03 (1-, 2-H, *J*_{1,2} = 5.5 Hz). – IR (CCl₄): 2239 (C≡N), 1640 cm⁻¹ (C=C). – UV (*n*-Hexan): λ_{max} = 227 nm (ε = 10000). – MS: *m/e* = 119 (44%, M⁺), 104 (100, M⁺ – CH₃).

endo- und *exo*-5-Methylbicyclo[2.1.0]pent-2-en-*exo*- und -*endo*-5-carbonsäure-methylester (**3a** und **3b**): Die gerührte, mit Argon gesättigte Lösung von 1.0 g **8** (GC-Reinheit 97.5%) in 350 ml Dimethylether wird 6 h bei -50°C und 254 nm photolysiert. GC-Analyse einer 1-ml-Probe, die man mit 1 ml CCl₄ verdünnt und auf Raumtemp. aufgetaut hat: Säule 1, 30°C, 3.8 bar H₂: 39% **8** (*t_R* = 13.2), 26% **3b** (18.2) und 36% **3a** (20.1). Die Photolysemischung versetzt man mit 3 g *N*-Phenylmaleinimid, engt auf 150 ml ein und lagert die Lösung in einer Druckflasche über Nacht bei -6°C im Kühlschrank. Nach Entfernen des Dimethylethers bei 0°C (Badtemp.) werden die flüchtigen Anteile des Rückstandes bei 30°C und 10⁻³ Torr mit Hilfe einer Kurzwegdestillationsapparat in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle transferiert. Laut GC besteht das Destillat aus 2% **8**, 42% **3b** und 56% **3a**.

LC-Trennung: Säule A bei -10°C, Laufmittel Pentan/Ether (95:5). 1. Fraktion: 100 mg **3a**, 2. Fraktion: 70 mg **3b**. Beide Verbindungen sind isomerenrein. (Destillationsbedingungen für das Laufmittel: Bad 0°C, Kolonne -10°C, 120 Torr. Kurzwegdestillation von **3a** und **3b**, Raumtemp., 10⁻³ Torr.) **3a**: ¹H-NMR (CCl₄, -15°C): δ = 1.60 (s, 5-CH₃), 2.38 (d, 1-, 4-H, *J* = 2 Hz), 3.54 (s, OCH₃), 5.93 (d, 2-, 3-H). – UV (*n*-Hexan, 0°C): λ_{max} = 261 nm (ε = 450). **3b**: ¹H-NMR (CCl₄, -15°C): δ = 1.18 (s, 5-CH₃), 2.03 (d, 1-, 4-H, *J* = 2 Hz), 3.63 (s, OCH₃), 5.97 (d, 2-, 3-H). – UV (*n*-Hexan, 0°C): λ_{max} = 230 nm (ε = 370).

endo- und *exo*-5-Methylbicyclo[2.1.0]pentan-*exo*- und -*endo*-5-carbonsäure-methylester (**22a** und **22b**): Zu der kräftig gerührten Mischung von ca. 100 mg **3a** oder **3b**, 6 g Dikalium-azodicarboxylat und 50 ml wasserfreiem Pentan tropft man bei 0°C (Argon-Atmosphäre) langsam 5 ml Eisessig (Stickstoffentwicklung). Am Ende der Reaktion erwärmt man ca. 10 min auf 40°C, gibt kaltes Wasser zu und trennt die Phasen. Die organische Phase wäscht man mit NaHCO₃-Lösung sowie zweimal mit H₂O und trocknet über MgSO₄. Nach Destillation des Pentans über eine Vigreuxkolonne wird der Rückstand bei 20°C und 10⁻³ Torr in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle destilliert. Die Ausb. ist jeweils nahezu quantitativ und das Produkt ¹H-NMR-spektroskopisch rein.

Tab. 6. Durch [D₂₇]Eu(fod)₃ induzierte, paramagnetische Verschiebungen Δ*i* im ¹H-NMR-Spektrum von **22a** und **22b** (CCl₄)

Wasserstoffe	22a : Δ <i>i</i>		22b : Δ <i>i</i>	
	[ppm]	[%]	[ppm]	[%]
5-CH ₃	2.65	100	3.41	100
1-, 4-H	3.15	119	2.67	78
<i>cis</i> -2-, 3-H	1.04	39	2.30	129
<i>trans</i> -2-, 3-H	0.56	21	4.39	68
OCH ₃	3.75	142	6.62	182

22a: $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.37$ (s, 5- CH_3), 1.28–1.57 (m, *cis*-2-, 3-H), 1.95 (m, 1-, 4-H), 2.10–2.42 (m, *trans*-2-, 3-H), 3.57 (s, OCH_3). – IR (CCl_4): 3055 (Cyclopropan-C–H), 1725 cm^{-1} (C=O).

22b: $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.12$ (s, 5- CH_3), 1.63 (m, 1-, 4-H), 1.65–1.88 (m, *trans*-2-, 3-H), 1.88–2.23 (m, *cis*-2-, 3-H), 3.70 (s, OCH_3). – IR (CCl_4): 3035 (Cyclopropan-C–H), 1735 cm^{-1} (C=O).

Jorgensen et al.¹⁴⁾ hatten aufgrund des Anisotropieeffektes des Cyclobutanrings die **22a** und **22b** entsprechenden Ethylester in umgekehrter Weise zugeordnet (5- CH_3): 1.1, **22a** ($\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ statt CO_2CH_3), 1.4, **22b** ($\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ statt CO_2CH_3). Die von uns getroffene Zuordnung ergibt sich aus folgendem: 1. Die Cyclopropanwasserstoffe 1- und 4-H absorbieren in **22a** (5- CH_3 *trans*-ständig zu 1-, 4-H) bei tieferem Feld als in **22b** (5- CH_3 *cis*-ständig zu 1-, 4-H).

2. Erwartungsgemäß ist die durch $[\text{D}_{27}]\text{Eu}(\text{fod})_3$ induzierte paramagnetische Verschiebung Δi , die eine Funktion des räumlichen Abstandes und Winkels zwischen dem an der Esterfunktion koordinativ gebundenen Europium und dem beobachteten Wasserstoff ist³¹⁾, in **22a** für 1-, 4-H größer und für *cis*-2-, 3-H kleiner als in **22b** (jeweils relativ zur Verschiebung Δi der 5- CH_3 -Gruppe, deren Abstand und Winkel von Europium in beiden Diastereomeren sicherlich nicht wesentlich voneinander verschieden ist).

Thermolyse von **3a** und **3b**

a) Eine $7.2 \cdot 10^{-3}$ M CCl_4 -Lösung von **3a** (GC: **3a** und **8**, 99.9:0.1) bzw. **3b** (**3b** und **8**, 98.8:1.2) wird 166 bzw. 137 min in einem Heißluftthermostaten bei $(48.8 \pm 0.2)^\circ\text{C}$ bis zu einem Umsatz von 82.6 bzw. 92.5% thermolysiert. Aus der Zeitabhängigkeit der gaschromatographisch verfolgten Produktverteilung (jeweils 7 Zeitintervalle) ergeben sich die in Tab. 4 mit aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten $k_{3a,8}$ und $k_{3b,8}$.

b) Zur Ermittlung der kinetischen Parameter der Ringöffnung **3a** \rightarrow **8** bzw. **3b** \rightarrow **8** (Tab. 3) wurde die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten ermittelt. Eine Hexanlösung von **3a**, **3b** und **8** (GC: 49.2:47.9:2.8, 0.5 Vol.-%) wurde bei den in Tab. 7 angegebenen Temperaturen thermolysiert. Die Produktverteilung wurde jeweils gaschromatographisch verfolgt.

Tab. 7. Kinetische Parameter der elektrocyclischen Ringöffnung **3a** \rightarrow **8** und **3b** \rightarrow **8** (0.5 Vol.-% in Hexan)

Temp. [$^\circ\text{C}$]	$k_{3a,8} \cdot 10^5 [\text{s}^{-1}]$	$k_{3b,8} \cdot 10^5 [\text{s}^{-1}]$
30.7	1.47 ± 0.05	1.69 ± 0.08
41.2	5.95 ± 0.30	7.43 ± 0.13
51.6	22.9 ± 0.8	28.7 ± 0.6
61.0	68.8 ± 1.6	90.5 ± 0.7
70.3	202 ± 7	249 ± 6

$$k_{3a,8} = 5.07 \cdot 10^{13} \exp[-(25.78 \pm 0.11 \text{ kcal/mol})/RT] \text{ s}^{-1}$$

$$k_{3b,8} = 1.22 \cdot 10^{14} \exp[-(26.21 \pm 0.19 \text{ kcal/mol})/RT] \text{ s}^{-1}$$

c) Die Gasphasenthermolysen von **3a** (GC: 99.9%) bzw. **3b** (GC: 98.8%) wurden in der beschriebenen Apparatur²⁹⁾ durchgeführt. Die unterschiedlichen Drücke wurden durch Einspritzen verschiedener Mengen der Ausgangslösung von **3a** bzw. **3b** in Ether eingestellt. Dabei wurde durch Variation der Konzentration der Partialdruck von **3a** bzw. **3b** im Thermolysekolben jeweils konstant gehalten. GC-Analyse: Säule 4, 3 ml He/min, 40°C , **3a** ($t_R = 5.6$), **3b** (3.6), **8** (3.0), **25** und **26** (12.0, Nebenprodukt bzw. 12.7 Hauptprodukt). Die Thermolyseergebnisse sind in Tab. 4 aufgeführt.

d) Die Lösung von ca. 30 mg **3a** bzw. **3b** in ca. 0.3 ml Benzol wird 12 h bei 40°C thermolysiert. Das Lösungsmittel und Reste von **8** werden zunächst im Wasserstrahlvak. und dann bei 10^{-3} Torr

abgezogen. Der Rückstand (ca. 20 mg) besteht jeweils aus einem kristallisierten Produkt, dem aufgrund der spektroskopischen Eigenschaften die Konstitution **23a** (Schmp. 105–107 °C) bzw. **23b** (Schmp. 84 °C) zugeordnet wird.

t-4,anti-10-Dimethyl-r-1-H,t-2-H,c-3-H,c-5-H,t-6-H,c-7-H-tetracyclo[5.2.1.0^{2,6}.0^{3,5}]dec-8-en-c-4,syn-10-dicarbonsäure-dimethylester (23a): ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 1.27 (s, 10-CH₃), 1.43 (s, 4-CH₃), 1.55 (t, 3-, 5-H), 2.30 (m, 2-, 6-H), 2.94 (m, 1-, 7-H), 3.58 (s, 10-CO₂CH₃), 3.62 (s, 4-CO₂CH₃), 6.24 (t, 8-, 9-H). – IR (CDCl₃): 1720 cm⁻¹ (C=O). – Hochauflösendes MS: *m/e* = 276.1358 (0.79%, M⁺, C₁₆H₂₀O₄, ber. 276.1362), 138.0694 (100%, C₈H₁₀O₂, ber. 138.0681).

c-4,anti-10-Dimethyl-r-1-H,t-2-H,c-3-H,c-5-H,t-6-H,c-7-H-tetracyclo[5.2.0^{2,6}.0^{3,5}]dec-8-en-t-4,syn-10-dicarbonsäure-dimethylester (23b): ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 1.10 (s, 4-CH₃), 1.24 (s und m (überlagert), 10-CH₃, 3-, 5-H), 2.47 (m, 2-, 6-H), 2.91 (m, 1-, 7-H), 3.58 (s, 10-CO₂CH₃), 3.70 (s, 4-CO₂CH₃), 6.15 (t, 8-, 9-H). – IR (CDCl₃): 1730 cm⁻¹ (C=O). – Hochauflösendes MS: *m/e* = 276.1367 (0.72%, M⁺, C₁₆H₂₀O₄, ber. 276.1362), 138.0687 (100%, C₈H₁₀O₂, ber. 138.0681).

anti-7-Methyl-2,3-benzobicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-syn-7-carbonsäure-methylester (24): Zu der gerührten Lösung von 3.0 g (22 mmol) **8** und 2.9 g (25 mmol) Isoamylnitrit in 40 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ tropft man innerhalb von 5 min die Lösung von 3.0 g Anthranilsäure in 15 ml Aceton. Am Anfang der Reaktion wird erwärmt, bis das CH₂Cl₂ unter Rückfluß siedet und die Gasentwicklung beginnt. Nach ca. 10 min entsteht genügend Reaktionswärme, so daß man die äußere Heizung entfernen kann. Nach beendeter Gasentwicklung (nach ca. 3 h) zieht man die Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. ab, nimmt den Rückstand in ca. 50 ml Ether auf, wäscht diesen mit 25 ml gesättigter NaHCO₃-Lösung und diese wieder zweimal mit Ether. Nach Waschen und Trocknen (MgSO₄) der vereinigten Etherphasen werden die Lösungsmittel, Isoamylalkohol und nicht umgesetztes **8** i. Wasserstrahlvak. abgezogen. Der Rückstand wird bei 10⁻³ Torr und Badtemp. 100–110 °C destilliert (Kurzwegdestillation). Ausb. 2.2 g eines Gemisches aus **24** und dem Dimeren von **8** im Verhältnis 64:36. Die Hauptmenge an **24** (1.1 g) wird durch fraktionierende Kristallisation (aus Ether mit einigen Tropfen Pentan) abgetrennt. Schmp. 90–91 °C. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 1.39 (s, 7-CH₃), 3.38 (s, 7-CO₂CH₃), 3.91 (t, 1-, 4-H), 6.68 (t, 5-, 6-H), 7.05 (Zentrum des AA'BB'-Spektrums der vier aromatischen Wasserstoffe). – IR: 1740 cm⁻¹ (C=O). – Hochauflösendes MS: *m/e* = 214.1002 (51.74%, C₁₄H₁₄O₂, ber. 214.0994), 155.0856 (100%, C₁₂H₁₁, ber. 155.0861).

Die stereochemische Zuordnung der Substituenten an C-7 in **24** und C-10 in **23a** und **23b** basiert im wesentlichen auf der Hochfeldverschiebung der OCH₃-Wasserstoffe um 0.2 ppm in **24**, die auf die Anisotropie des anellierten Benzolrings zurückgeführt wird. Der Einfluß des Benzolrings auf die Methylwasserstoffe ist, wie für diese Zuordnung erwartet, geringer.

Thermolyse von 8¹⁸⁾: a) **8** wird 50 min bei (153.0 ± 0.2) °C und (1.6 ± 0.1) Torr in der Gasphase thermolysiert. (Umsatz: 94%, Produkte: **25** und **26** im Verhältnis 88:12, gegen Toluol als internen Standard gemessene Produktausbe. 82%.) Aus der Zeitabhängigkeit der Produktverteilung wurde für **8** → (**25** + **26**) *k* = (9.59 ± 0.22) · 10⁻⁴ s⁻¹ bestimmt.

b) 200 mg **8** werden in der Gasphase bei 2 Torr und 155 °C 2 h thermolysiert und die Produkte in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle kondensiert. Ausb. 50 mg. Die Produkte dimerisierten in 10proz. CCl₄-Lösung bereits bei –25 °C innerhalb weniger Stunden und ließen sich gaschromatographisch nicht trennen. – Spektroskopische Daten des Gemisches: ¹H-NMR: δ = 2.4 (m, vinyliche CH₃-Gruppen), 3.0, 3.3 (m, 5-H), 3.60, 3.65 (s, OCH₃), 6.4 (m, breit, vinyliche Wasserstoffe). – IR (CCl₄): 1710, 1720, 1735 cm⁻¹ (C=O). – UV (*n*-Hexan): λ_{max} = 222 (ε = 2600), 267 nm (3000). – MS: *m/e* = 138 (15%, M⁺).

1,endo-5- und 1,exo-5-Dimethylbicyclo[2.1.0]pent-2-en-exo- und -endo-5-carbonsäure-methylester (4a und 4b): Die gerührte, mit Argon gesättigte Lösung von 0.5 g **9** (GC-Reinheit 97.9%) in 350 ml Dimethylether wird 3 h bei -50°C und 254 nm photolysiert. Der Dimethylether wird bei 0°C verdampft und der gelbe Rückstand bei 10^{-3} durch schnelles Auftauen auf ca. 30°C mit Hilfe einer Kurzwegdestillationsapparatur in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle transferiert. Nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (-20°C) besteht das Destillat aus 21% **4a**, 24% **4b** und 55% **9**.

LC-Trennung: *Säule A* bei -10°C , Laufmittel Pentan/Ether (95:5). Destillation der drei Fraktionen unter den gleichen Bedingungen wie bei der Trennung von **3a** und **3b**: 1. Fraktion: 20 mg **4a** (enthält 17% **5a**). 2. Fraktion: 50 mg **9**, 3. Fraktion: 15 mg **4b** ($^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch rein). **4a**: $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , -21°C): $\delta = 1.38$ (s, 5- CH_3), 1.57 (s, 1- CH_3), 2.31 (m, 4-H), 3.58 (s, OCH_3), 5.95 (m, 2-, 3-H).

4b: $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , -22°C): $\delta = 1.16$ (s, 5- CH_3), 1.47 (s, 1- CH_3), 1.70 (m, 4-H), 3.55 (s, OCH_3), 5.95 (m, 2-, 3-H).

Thermolyse von 4a: Eine ca. 0.3 M CCl_4 -Lösung von **4a** und **5a** (83:17) wird 50 h in einem gerührten Eiswasserbad bei $(0.0 \pm 0.1)^{\circ}\text{C}$ thermolysiert. Die Zeitabhängigkeit der Produktverteilung wird $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bei -20°C durch Integration der Signale von **4a** [$\delta = 5.95$ (2-, 3-H)] und von **5a** [$\delta = 5.55$ (3-H)] verfolgt. Aus 9 Messungen bis zu einem Umsatz von 86% (20.5 h) ergibt sich die Geschwindigkeitskonstante $k_{4a,5a} = (2.42 \pm 0.02) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Nach der Thermolysezeit von 50 h war **4a** nicht mehr nachweisbar, das Produktgemisch bestand aus 93% **5a** und 7% **9** ($^1\text{H-NMR}$: 92.8:7.2; GC: *Säule 3*, 2 bar He, 40°C : 93.5:6.5).

Thermolyse von 4b: Eine ca. 0.3 M CCl_4 -Lösung von **4b** (Reinheit $> 99\%$) wird 87.9 h in einem gerührten Eiswasserbad bei $(0.0 \pm 0.1)^{\circ}\text{C}$ thermolysiert (Umsatz 60%). Die Zeitabhängigkeit der Produktverteilung wird $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch durch Integration der Signale von **4b** [$\delta = 1.16$ (5- CH_3)] und von **9** [$\delta = 1.32$ (5- CH_3)] verfolgt. Aus 9 Messungen bis zu einem Umsatz von 60% ergibt sich die Geschwindigkeitskonstante $k_{4b,9} = (2.50 \pm 0.04) \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Nach zehnstündiger Thermolyse einer NMR-Probe von **4b** bei Raumtemp. (22°C) erkennt man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Signale der Methylgruppe von **5b** [$\delta = 1.13$ (s, 5- CH_3)] und 1.63 (d, 2- CH_3) (ca. 3%).

Da im GC (*Säule 3*, 2 bar He, 40°C) die Retentionszeiten von **5b** und **9** gleich sind und auch auf anderen Säulen keine Trennung erreicht werden konnte, wird das Thermolysegemisch, bestehend aus 3.8% **4b** ($t_R = 18.9$), 96.1% (**5b** + **9**) (21.2) und 0.1% **10** (25.0) 100 min auf 60°C erhitzt. Danach sind im GC nur noch 97.4% **9** und 2.6% **10** nachzuweisen. **10** ist das Produkt der elektrocyclischen Ringöffnung von **5b**.

2,endo-5- und 2,exo-5-Dimethylbicyclo[2.1.0]pent-2-en-exo- und -endo-5-carbonsäure-methylester (5a und 5b): Die gerührte, mit Argon gesättigte Lösung von 0.5 g **10** (GC-Reinheit 97.9%) in 350 ml Dimethylether wird 4 h bei -50°C und 254 nm photolysiert. GC-Analyse des Photolysegemisches (*Säule 1*, 4 bar H_2 , 30°C): 31% **5a** ($t_R = 35.3$), 27% **5b** (18.8) und 42% **10** (22.6). Die Aufarbeitung und LC-Trennung erfolgt analog wie bei der Synthese von **4a** und **4b**. 1. Fraktion: 30 mg **5a** (GC-Reinheit: 92.5%, 7.5% sind eine thermisch stabile, nicht identifizierte Substanz), 2. Fraktion: 60 mg **10**, 3. Fraktion 20 mg **5b** (GC-Reinheit: 99.4%).

5a: $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , -20°C): $\delta = 1.48$ (s, 5- CH_3), 1.63 (d, 2- CH_3 , $J = 1.5 \text{ Hz}$), 2.20 (m, 1-, 4-H), 3.52 (s, OCH_3), 5.55 (m, 3-H).

5b: $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , -20°C): $\delta = 1.13$ (s, 5- CH_3), 1.67 (d, 2- CH_3 , $J = 1.5 \text{ Hz}$), 1.93 (m, 1-, 4-H), 3.59 (s, OCH_3), 5.57 (m, 3-H).

Thermolyse von 5a: Eine ca. 0.3 M CCl_4 -Lösung von **5a** (GC-Reinheit 92.5%, 7.5% unbekannte Substanz) wird in einem Heißluftthermostaten bei $(50.2 \pm 0.1)^{\circ}\text{C}$ 551 min erhitzt. GC (*Säule 1*, 30°C , 3.6 bar H_2 , Splitting 1:50): 10.2% **5a** ($t_R = 33.0$), 76.9% **10** (25.9), 6.4% **9** (21.6) und

6.6% unbekannte Substanz (20.8). Aus der Zeitabhängigkeit der Produktverteilung (9 Messungen) und dem bei jeder Messung konstanten Produktverhältnis $[10]:[9] = (11.7 \pm 1.1)$ werden folgende Geschwindigkeitskonstanten ermittelt.

Bei 50.2°C : $k_g = (6.80 \pm 0.06) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (aus der Gesamtabnahme des Ausgangsproduktes **5a**)

$$k_{5a,10} = k_g \cdot [10]/([10] + [9]) = (6.27 \pm 0.06) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{4a,5a} = 1.3 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ (Extrapolation des Wertes bei } 0^\circ\text{C mit } A = 10^{13}).$$

$$k_{4a,9} = 2.1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ (Extrapolation des Wertes bei } 0^\circ\text{C mit } A = 10^{14}).$$

$$k_{5a,4a} = \frac{[9] \cdot k_g \cdot (k_{4a,5a} + k_{4a,9})}{([9] + [10]) \cdot k_{4a,9}} = 3.9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

(Zur Berechnung der k -Werte vgl. Anhang.)

Thermolyse von 5b: Eine ca. 0.3 M CCl_4 -Lösung von **5b** wird bei $(50.2 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 8 h thermolysiert. GC-Analyse (*Säule 1*, 30° , 3.6 bar H_2 , Splitting 1:50). 1.3% **5b** ($t_R = 20.0$), 98.7% **10** (24.2). Da **5b** und **9** im GC gleiche Retentionszeiten besitzen, wird die Probe erneut 12 h bei 60°C erhitzt. Nach dieser Zeit sollte **5b** quantitativ umgelagert sein. GC: 99.5% **10** und 0.5% ($t_R = 20.0$).

Aus der Zeitabhängigkeit des Produktverhältnisses von **5b** und **10** (8 Messungen) wird $k_{5b,10} = (1.40 \pm 0.02) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ bestimmt.

1,endo-5-Dimethylbicyclo[2.1.0]pent-2-en-exo-5-carbonitril (6a): Die Lösung von 1.0 g **11** (GC-Reinheit 99.2%) in 350 ml Dimethylether wird wie beschrieben 21 h bei -50°C und 254 nm photolysiert. GC-Analyse des Photolysegemisches (*Säule 1*, 20°C , 4 bar H_2): ca. 42% **6a** ($t_R = 10.8$, Peak mit starker Schwanzbildung, was auf die thermische Instabilität des Produktes hindeutet), ca. 55% **11** (20.5), ca. 2% **7b** (30.2), ca. 1% **19** (34.0, Verunreinigung im Ausgangsprodukt **11**).

$^1\text{H-NMR}$ -Analyse des Destillats vor der LC-Trennung bei -20°C : 52% **11** und 48% **6a**. LC-Trennung (*Säule A*, -12°C , Laufmittel Pentan/Ether, 90:10): 1. Fraktion: 90 mg eines Gemisches aus 84% **6a** und 16% **7a** ($^1\text{H-NMR}$). 2. Fraktion: **11**, 3. Fraktion: Gemisch aus **11**, **7b** und **19**. **6a**: $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , -20°C): $\delta = 1.62, 1.63$ (2s, 1-, 5- CH_3), 2.13 (m, 4-H), 5.93 (m, 2-, 3-H). $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , -20°C , C_6H_6 als Standard): $\delta = 1.63$ (s, 1-, 5- CH_3), 2.17 (m, 4-H), 5.96 (m, 2-, 3-H).

Thermolyse von 6a: a) Eine ca. 0.4 M CCl_4 -Lösung von 84% **6a** und 16% **7a** wird 60 h bei $(0.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ in einem gerührten Eiswasserbad thermolysiert. Nach dieser Zeit hatte sich **6a** innerhalb der NMR-Meßgenauigkeit in **7a** umgewandelt. GC-Analyse (*Säule 1*, 30°C , 4 bar H_2): 0.4% **6a** ($t_R = 9.8$), 98.3% **7a** (17.5), 1.0% **11** (19.2), 0.4% **12** (26.7). Aus der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch [-20°C : **6a**, $\delta = 5.93$ (2-, 3-H) und **7a**, $\delta = 5.62$ (3-H)] ermittelten Zeitabhängigkeit des Produktverhältnisses (7 Messungen, Umsatz bis 80%) wird $k_{6a,7a} = (1.74 \pm 0.06) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ bestimmt.

b) Die Umlagerung **6a** \rightarrow **7a** bei $(0.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ wird in $[\text{D}_3]\text{Acetonitril}$ analog untersucht. $k_{6a,7a} = (2.21 \pm 0.04) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

2,endo-5- und 2,exo-5-Dimethylbicyclo[2.1.0]pent-2-en-exo- und -endo-5-carbonitril (7a und 7b): Die Lösung von 1.0 g **12** (GC-Reinheit 99.6%) in 350 ml Dimethylether wird wie beschrieben 4 h photolysiert. GC-Analyse des Photolysegemisches (Bedingungen wie bei der Thermolyse von **6a**). 37% **7a**, 15% **7b**, 48% **12**. Die auf 150 ml eingeeengte Photolyselösung wird 22 h mit 2.0 g *N*-Phenylmaleinimid in einer Druckflasche bei -6°C umgesetzt. Danach bestand das Gemisch aus 66% **7a**, 26% **7b** und 8% **12**. LC-Trennung (*Säule A*, Laufmittel Pentan/Ether, 88:12, -12°C). 1. Fraktion: 70 mg **7a** (GC-Reinheit 98%), Zwischenfraktion: hauptsächlich **12**, 2. Fraktion: 20 mg **7b** und **7a** (GC: 95:5).

7a: $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , -20°C): $\delta = 1.52$ (s, 5- CH_3), 1.65 (d, 2- CH_3 , $J = 1.5$ Hz), 2.30 (m, 1-, 4-H), 5.62 (m, 3-H). $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , -20°C , C_6H_6 als Standard): $\delta = 1.49$ (s, 5- CH_3), 1.62 (d, 2- CH_3), 2.35 (m, 1-, 4-H), 5.58 (m, 3-H). – IR (CCl_4): 2238 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$). – UV (*n*-Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 247\text{ nm}$ ($\epsilon = 1020$).

7b: $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , -20°C): $\delta = 1.22$ (s, 5- CH_3), 1.78 (d, 2- CH_3 , $J = 1.5$ Hz), 2.04 (m, 1-, 4-H), 5.87 (m, 3-H). – IR: 2240 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$). – UV (*n*-Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 239$ ($\epsilon = 970$), 231 nm (950).

Thermolyse von 7a: a) Eine $4.4 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ CCl_4 -Lösung von **7a** (GC: 0.4% **6a**, 98.3% **7a**, 1.0% **11**, 0.4% **12**) wird 33 h bei $(50.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ thermolysiert. Nach dieser Zeit sind nur noch die Cyclopentadiene **11** und **12** im Verhältnis 20.6:79.4 nachzuweisen. Die gegen Decalin als Standard gemessene Produktausbeute beträgt 99%. Aus der Zeitabhängigkeit der Produktverteilung (8 Messungen, Umsatz bis 80%) und dem bei jeder Messung konstanten Produktverhältnis ($[\text{12}]_t - [\text{12}]_0$): ($[\text{11}]_t - [\text{11}]_0$) = (4.1 ± 0.2) werden folgende Geschwindigkeitskonstanten ermittelt. Bei 50.0°C :

$$k_g = (5.33 \pm 0.04) \cdot 10^{-5}\text{ s}^{-1} \text{ (aus der Gesamtabnahme des Ausgangsproduktes 7a)}$$

$$k_{7a,12} = \frac{k_g \cdot ([\text{12}]_t - [\text{12}]_0)}{([\text{12}]_t - [\text{12}]_0) + ([\text{11}]_t - [\text{11}]_0)} = (4.28 \pm 0.07) \cdot 10^{-5}\text{ s}^{-1}$$

$$k_{6a,7a} = 9.7 \cdot 10^{-3}\text{ s}^{-1} \text{ (Extrapolation des Wertes bei } 0^\circ\text{C mit } A = 10^{13})$$

$$k_{6a,11} = 4.1 \cdot 10^{-4}\text{ s}^{-1} \text{ (Extrapolation des Wertes bei } 0^\circ\text{C (} 1.8 \cdot 10^{-7}\text{ s}^{-1}) \text{ und } A = 10^{14}).$$

$$k_{7a,6a} = \frac{([\text{11}]_t - [\text{11}]_0) \cdot k_g \cdot (k_{6a,7a} + k_{6a,11})}{([\text{11}]_t - [\text{11}]_0) + ([\text{12}]_t - [\text{12}]_0)} \cdot k_{6a,11} = 2.6 \cdot 10^{-4}\text{ s}^{-1}$$

(Zur Berechnung der k -Werte vgl. Anhang.)

b) Die Thermolyse einer $4.2 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ Lösung von **7a** in wasserfreiem Acetonitril bei $(50.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ wird ausgeführt wie unter a) beschrieben. GC-Analyse der Ausgangslösung: 96.4% **7a**, 0.2% **11**, 3.4% **12**. Aus der Zeitabhängigkeit der Produktverteilung (5 Messungen, Umsatz bis 90%) und dem bei jeder Messung konstanten Produktverhältnis ($[\text{12}]_t - [\text{12}]_0$): ($[\text{11}]_t - [\text{11}]_0$) = (4.4 ± 0.3) werden folgende Geschwindigkeitskonstanten ermittelt:

$$k_g = (4.61 \pm 0.06) \cdot 10^{-5}\text{ s}^{-1} \quad k_{7a,12} = (3.76 \pm 0.10) \cdot 10^{-5}\text{ s}^{-1}$$

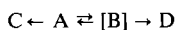
Thermolyse von 7b: a) Die Thermolyse einer $6.1 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ CCl_4 -Lösung von **7b** (GC: 4.8% **7a**, 95.2% **7b**) wird bei $(50.6 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ ausgeführt. Nach 57.6 h ist das Produktverhältnis 28.5% **7b**, 9.8% **11**, 61.7% **12** und die gegen Decalin als Standard gemessene Produktausbeute 95.1%. Aus der Zeitabhängigkeit der Produktverteilung (8 Messungen bis zum angegebenen Umsatz) und dem bei jeder Messung konstanten Produktverhältnis $[\text{12}]_t : [\text{11}]_t = (6.7 \pm 0.8)$ werden folgende Geschwindigkeitskonstanten ermittelt.

$$k_g = (6.07 \pm 0.05) \cdot 10^{-6}\text{ s}^{-1} \quad k_{7b,12} = (5.28 \pm 0.12) \cdot 10^{-6}\text{ s}^{-1}$$

b) Die Thermolyse einer $6.0 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ CH_3CN -Lösung von **7b** (GC: 5.5% **7a**, 94.5% **7b**) bei $(50.6 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ ergibt folgende Werte: $[\text{12}]_t : [\text{11}]_t = (5.2 \pm 0.4)$.

$$k_g = (8.68 \pm 0.21) \cdot 10^{-6}\text{ s}^{-1} \quad k_{7b,12} = (7.28 \pm 0.27) \cdot 10^{-6}\text{ s}^{-1}$$

Anhang: Ableitung der kinetischen Beziehungen für das Reaktionsschema:



Gleichung

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = (k_{\text{AB}} + k_{\text{AC}})[\text{A}] - k_{\text{BA}}[\text{B}] \quad (1)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_{AB}[A] - (k_{BA} + k_{BD})[B] \quad (2)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_{AC}[A] \quad (3)$$

$$\frac{d[D]}{dt} = k_{BD}[B] \quad (4)$$

Bedingung des quasistationären Zustands:

$$\frac{d[B]}{dt} = 0 \quad [B] = \frac{k_{AB}[A]}{k_{BA} + k_{BD}} \quad (5)$$

Aus (1) und (5):

$$\frac{d[A]}{dt} = \left(k_{AC} + \frac{k_{AB} \cdot k_{BD}}{k_{BA} + k_{BD}} \right) [A] = k_g [A] \quad (6)$$

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-k_g t} \quad (7)$$

Aus (3) und (7) nach Integration:

$$[C]_t - [C]_0 = \frac{k_{AC} \cdot [A]_0}{k_g} (1 - e^{-k_g t}) \quad (8)$$

Aus (4), (5) und (7) nach Integration:

$$[D]_t - [D]_0 = \frac{k_{BD} \cdot k_{AB} [A]_0}{(k_{BA} + k_{BD}) \cdot k_g} (1 - e^{-k_g t}) \quad (9)$$

$$\frac{[C]_t - [C]_0}{[D]_t - [D]_0} = \frac{k_{AC}(k_{BA} + k_{BD})}{k_{AB} \cdot k_{BD}} \quad (10)$$

$$k_{AC} = \frac{k_g([C]_t - [C]_0)}{([C]_t - [C]_0) + ([D]_t - [D]_0)} \quad (11)$$

$$k_{AB} = \frac{([D]_t - [D]_0) \cdot k_g (k_{BA} + k_{BD})}{([C]_t - [C]_0 + [D]_t - [D]_0) \cdot k_{BD}} \quad (12)$$

¹⁾ Über einen Teil der Arbeit wurde in einer Kurzmitteilung berichtet: F.-G. Klärner und F. Adamsky, *Angew. Chem.* **91**, 738 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 674 (1979).

²⁾ Übersicht: A. Pawda in *Rearrangements in Ground and Excited States*, Vol. 3, S. 501 ff., Academic Press, New York 1980.

³⁾ Die Bezeichnung „walk“-Umlagerung steht für die Wanderung einer divalenten Gruppe (–O–, –S–, –NR–, –CR₂–) entlang einem cyclisch konjugierten π -System; vgl. hierzu H. W. Zimmermann und W. Eberbach, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3970 (1973); D. M. Jerina, B. Witkop, C. L. McIntosh und O. L. Chapman, *ebenda* **96**, 5578 (1974).

- ⁴⁾ J. A. Ross, R. P. Seiders und D. M. Lemal, J. Am. Chem. Soc. **98**, 4325 (1976); C. H. Bushweller, J. A. Ross und D. M. Lemal, ebenda **99**, 629 (1977).
- ⁵⁾ J. I. Brauman, L. E. Ellis und E. van Tamelen, J. Am. Chem. Soc. **88**, 846 (1966); **93**, 6145 (1971); A. H. Andrist, J. E. Baldwin, R. K. Pinschmidt jr., Org. Synth. **55**, 15 (1976).
- ⁶⁾ M. C. Flowers und H. M. Frey, J. Am. Chem. Soc. **94**, 8636 (1972); W. E. Farneth, M. B. D'Amore und J. I. Brauman, ebenda **98**, 5546 (1976), und zit. Lit.
- ⁷⁾ G. D. Andrews und J. E. Baldwin, J. Am. Chem. Soc. **98**, 4851 und 4853 (1976).
- ⁸⁾ R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. **1970**, 2907; R. Hoffmann und W. D. Stohrer, J. Am. Chem. Soc. **93**, 6941 (1971); R. Hoffmann, H. Fujimoto, J. R. Swenson und C. C. Wan, ebenda **95**, 1644 (1973).
- ⁹⁾ H. Günther, Tetrahedron Lett. **1970**, 5173.
- ¹⁰⁾ Im Fall eines diradikalischen Prozesses erwartet man, daß die Dissoziation der Bindung C-1 – C-5 bzw. C-4 – C-5 infolge der Resonanzstabilisierung des einen radikalischen Zentrums durch die Nitril- oder Estergruppe an C-5 erleichtert wird; vgl. hierzu: W. v. E. Doering, G. Horowitz und K. Sachdev, Tetrahedron **33**, 273 (1977). Auch bei einer konzertierten sigmatropen 1,3-Kohlenstoffverschiebung sollte eine Nitril- oder Estergruppe an C-5 reaktionsbeschleunigend wirken, Übersicht: K. N. Houk in *Pericyclic Reactions*, Vol. II, S. 181 ff., Academic Press, New York 1977.
- ¹¹⁾ P. Eilbracht, P. Dahler und H. Totzauer, Tetrahedron Lett. **1976**, 2225; P. Eilbracht und P. Dahler, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 1890.
- ¹²⁾ H. Müller und G. Herberich, Chem. Ber. **104**, 2772 (1971).
- ¹³⁾ ^{13a)} L. Bouveault und R. Locquin, C. R. Acad. Sci. **146**, 138 (1908); Bull. Soc. Chim. Fr. **4** (3), 432 (1908). – ^{13b)} W. L. Meyer, A. P. Lobo und E. T. Marquis, J. Org. Chem. **30**, 181 (1965).
- ¹⁴⁾ Die zu **22a** und **22b** entsprechenden Ethylester sind beschrieben. M. J. Jorgenson, T. J. Clark und J. Corn, J. Am. Chem. Soc. **90**, 7020 (1968); M. J. Jorgenson, ebenda **91**, 6432 (1969).
- ¹⁵⁾ J. I. Brauman und D. M. Golden, J. Am. Chem. Soc. **90**, 1920 (1968); Trans. Faraday Soc. **65**, 464 (1969).
- ¹⁶⁾ Durch die Untersuchungen an [1,5-¹³C₂]-2 dürfte auch in diesem Fall der von Baldwin und Mitarbeiter⁷⁾ diskutierte ($\sigma_a^2 + \sigma_b^2$)-Mechanismus der Bicyclopenten-Ringöffnung auszuschließen sein, die u. a. die Öffnung einer vinyllischen CC-Bindung (C-1 – C-2 bzw. C-3 – C-4) im Übergangszustand beinhaltet und ebenfalls zum Cyclopentadien **9** geführt hätte.
- ¹⁷⁾ A. A. Frost und R. G. Pearson, Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen, S. 148 ff. Verlag Chemie, Weinheim 1964.
- ¹⁸⁾ P. Schmidt, R. W. Hoffmann und J. Backes, Angew. Chem. **84**, 534 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 513 (1972); J. Backes, R. W. Hoffmann und F. W. Steuber, Angew. Chem. **87**, 587 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 553 (1975); J. Backes, Dissertation, Univ. Marburg 1975; Herrn Prof. Dr. R. W. Hoffmann danken wir für den Hinweis auf die noch unveröffentlichten Ergebnisse der Dissertation.
- ¹⁹⁾ W. R. Roth, F.-G. Klärner und H.-W. Lennartz, Chem. Ber. **113**, 1818 (1980).
- ²⁰⁾ W. v. E. Doering und L. Birladeanu, Tetrahedron **29**, 499 (1973).
- ²¹⁾ J. J. Gajewski, R. J. Weber, R. Braun, M. L. Manion und B. Hymen, J. Am. Chem. Soc. **99**, 816 (1977).
- ²²⁾ In den verwandten Dioxetan-Dioxetan-Umlagerungen der O₂-Addukte von substituierten 1,3-Cyclobutadienen übt die Lösungsmittelpolarität einen starken Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus, der mit der Existenz zwitterionischer Zwischenstufen erklärt wird: H. Irngartinger, N. Riegler, K.-D. Malsch, K.-A. Schneider und G. Maier, Angew. Chem. **92**, 214 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 211 (1980); A. Krebs, H. Schmalstieg, O. Jarchow und K.-H. Klaska, Tetrahedron Lett. **1980**, 3171.
- ²³⁾ W. W. Schoeller, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1978 (1975).
- ²⁴⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. **81**, 797 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 781 (1969).
- ²⁵⁾ F.-G. Klärner, Angew. Chem. **86**, 270 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 268 (1974); R. T. Hansen, Ph. D. Thesis, Yale Univ. 1976 [Chem. Abstr. **87**, 101 708 p (1977)]. J. E. Baldwin und M. Broline, J. Am. Chem. Soc. **100**, 4593 (1978); F.-G. Klärner, S. Yaslak und M. Wette, Chem. Ber. **112**, 1168 (1979); F.-G. Klärner und S. Yaslak, ebenda **112**, 2286 (1979); F.-G. Klärner und B. Brassel, J. Am. Chem. Soc. **102**, 2469 (1980).
- ²⁶⁾ F.-G. Klärner, Angew. Chem. **84**, 892 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 832 (1972); F.-G. Klärner und M. Wette, Chem. Ber. **111**, 282 (1978).
- ²⁷⁾ Die zusätzliche Methylgruppe an C-1 in **4a** und **6a** dürfte nach Abschätzung der ΔG^* -Werte der Rückreaktionen **5a** \rightarrow **4a** und **7a** \rightarrow **6a** (Tab. 5) die Öffnung der Bindung C-1 – C-5 um 3.8 bzw. 2.3 kcal/mol erleichtern. Infolge der Stabilisierung des radikalischen Zentrums an C-1

– durch Pentadienyl- oder Allylresonanz – sollte die homolytische Dissoziation der Cyclopropanbindung im Norcaradien (C-1 – C-7) mit geringerer Aktivierungsenergie als die im Bicyclo[2.1.0]penten (C-1 – C-5) erfolgen. Wegen der nicht-planaren Cyclooctatrien-Struktur des Bicyclo[6.1.0]nonatriensystems ist hier eine Voraussage schwieriger: *H. M. Frey* und *A. Krantz*, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1159.

- ²⁸⁾ ^{28a)} *W. J. Hehre*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5207 (1974), hat diese Möglichkeit im Zusammenhang mit den „walk“-Umlagerungen in kationischen [n.1.0]Bicyclen erwähnt. – ^{28b)} *W. L. Jorgensen*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 6784 (1976), und zit. Lit.
- ²⁹⁾ *W. Grimme*, *L. Schuhmachers*, *W. R. Roth* und *R. Breuckmann*, *Chem. Ber.* **114**, 3197 (1981).
- ³⁰⁾ Die Synthese wurde analog zum Ethylester durchgeführt. *H.-U. Gonzenbach*, *K. Schaffner*, *B. Blank* und *H. Fischer*, *Helv. Chim. Acta* **56**, 1741 (1973).
- ³¹⁾ *D. J. Raber*, *C. M. Janks*, *M. D. Johnston, Jr.* und *N. K. Raber*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6591 (1980), und zit. Lit.

[131/82]