

## Verläuft die thermische Cycloaddition von Maleinsäureanhydrid an Cycloheptatrien, 7*H*-Benzocyclohepten und 7*H*-Benzocyclohepten-7,7-dicarbonitril nach $[4\pi + 2\pi]$ oder $[2\pi + 2\pi + 2\pi]$ ?

Johannes Leitich\* und Gerhard Sprintschnik<sup>1)</sup>

Max-Planck-Institut für Strahlenchemie,  
Stiftstraße 34–36, D-4330 Mülheim an der Ruhr 1

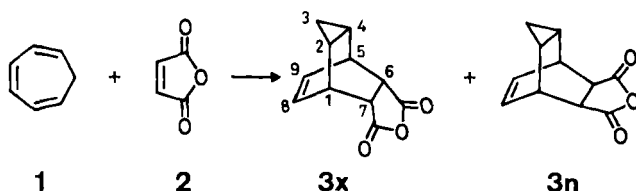
Eingegangen am 13. November 1985

In der thermischen Umsetzung von 7*H*-Benzocyclohepten (**5**) mit Maleinsäureanhydrid (**2**) entstehen neben Produkten (**15**–**17** u. a.), die auf En-Reaktion und/oder Hydridabstraktion zurückgehen, zu 6 bzw. 1% die *exo*- bzw. *endo*-Cycloaddukte **7x** und **7n**. Aus 7*H*-Benzocyclohepten-7,7-dicarbonitril (**23**) und **2** entsteht einheitlich das zu **7x** analoge Cycloaddukt **25**. Die Konfigurationszuordnung der analogen Cycloaddukte **3x** und **3n** von **2** an Cycloheptatrien (**1**) wird bestätigt. Die Reaktionskinetik der Bildung dieser fünf Cycloaddukte sowie des Cycloaddukts **10** aus 5*H*-Benzocyclohepten (**9**) und **2** in Nitromethan sowie (bei 100°C) der beiden Cycloaddukte von **2** an Naphthalin wird bestimmt. **3x** und **3n** bilden sich um mehrere Zehnerpotenzen schneller als **7x** und **7n**. Es kann daraus geschlossen werden, daß **3x** und **3n** durch  $[4\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition von **2** an Norcaradien (**4**) entstehen und nicht durch  $[2\pi + 2\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition von **2** an **1**. In analoger Weise entsteht **25**, wie seine 100mal schnellere Bildung als **7x** + **7n** zeigt. **7x** und **7n** hingegen scheinen durch  $[2\pi + 2\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition von **2** direkt an **5** zu entstehen.

### Thermal Cycloaddition of Maleic Anhydride to Cycloheptatriene, 7*H*-Benzocycloheptene, and 7*H*-Benzocycloheptene-7,7-dicarbonitrile. $[4\pi + 2\pi]$ or $[2\pi + 2\pi + 2\pi]$ Cycloaddition?

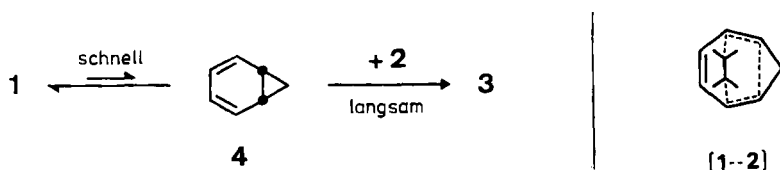
The thermal reaction of 7*H*-benzocycloheptene (**5**) with maleic anhydride (**2**) leads, apart from products (**15**–**17** and others) arising from ene reaction and/or hydride abstraction, to 6 and 1% of the cycloadducts **7x** (*exo*) and **7n** (*endo*), respectively. 7*H*-Benzocycloheptene-7,7-dicarbonitrile (**23**) with **2** cleanly gives cycloadduct **25** which is analogous to **7x**. The configurational assignment of the analogous cycloadducts of **2** to cycloheptatriene (**1**), **3x** and **3n**, has been confirmed. The kinetics of formation of these five cycloadducts in nitromethane has been determined as well as that of the cycloadduct **10** formed from 5*H*-benzocycloheptene (**9**) and **2** and that of both cycloadducts formed (at 100°C) from naphthalene and **2**. **3x** and **3n** are formed faster than **7x** and **7n** by several powers of ten. This leads to the conclusion that **3x** and **3n** arise via  $[4\pi + 2\pi]$  cycloaddition of **2** to norcaradiene (**4**) rather than via  $[2\pi + 2\pi + 2\pi]$  cycloaddition of **2** directly to **1**. **25** is formed in analogous fashion, as emerges from its rate of formation which is 100 times that of **7x**. On the other hand, **7x** and **7n** appear to be formed via  $[2\pi + 2\pi + 2\pi]$  cycloaddition of **2** directly to **5**.

Cycloheptatrien (**1**) und Maleinsäureanhydrid (**2**) bilden thermisch die Cycloaddukte **3x** (*x* für *exo*) und **3n** (*n* für *endo*)<sup>2–4</sup>.



Für diese Reaktion sind zwei Wege (A und B) denkbar<sup>5)</sup>:

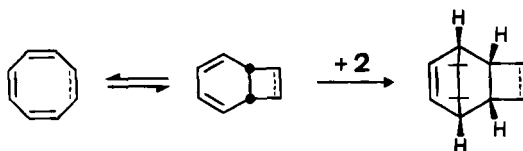
A) Diels-Alder-Addition ( $[4\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition) von 2 an Bicyclo[4.1.0]hepta-2,4-dien (Norcaradien, 4), das mit 1 in einem Gleichgewicht steht, welches sich auch bei tiefen Temperaturen sehr rasch einstellt und in welchem 4 in analytisch nicht erfaßbar geringen Konzentrationen vorliegt<sup>6)</sup>.



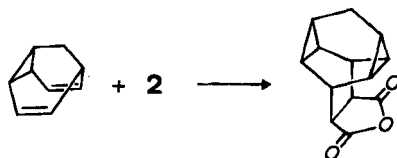
B)  $[2\pi + 2\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition („Homo-Diels-Alder-Addition“) von 2 direkt an 1, mit dem Übergangszustand [1-2].

C) Eine zweistufige Addition von 2 direkt an 1 (über ein intermediäres Diradikal oder Zwitterion) ist auszuschließen, da elektrophile und radikalische Additionen an 1 aus Mesomeriegründen stets an C-1 (C-6) oder C-3 (C-4) von 1 erfolgen<sup>7)</sup> und nicht wie hier an C-2 (C-5).

Bildungsweise A wäre analog zur Cycloadduktbildung aus 2 und Cyclooctatrien bzw. -tetraen, für welche der folgende Mechanismus bewiesen wurde<sup>8)</sup>:



Bildungsweise B wäre analog der Homo-Diels-Alder-Addition von 2 an Barbaralan<sup>9)</sup>, welches ein überbrücktes 1,4-Cycloheptadien mit sehr ähnlicher Geometrie des Siebenrings wie in 1 darstellt:



Es war verschiedentlich versucht worden, zwischen A und B zu entscheiden. Das klassische kinetische Verfahren von Huisgen<sup>10)</sup>, das im erwähnten Fall des Cyclooctatriens bzw. -tetraens den Beweis geliefert hatte, erwies sich im Fall von 1 als nicht anwendbar, da sich das Gleichgewicht  $1 \rightleftharpoons 4$  zu schnell einstellt<sup>10,11)</sup>; sowohl A wie B blieben möglich.

Mit bestimmten Substituenten in 7-Stellung liegt die Norcaradienform im Gleichgewicht gegenüber der Cycloheptatrienform bevorzugt vor<sup>12)</sup>. Der naheliegende Gedanke, die Additionsgeschwindigkeiten von **2** an diese Norcaradienformen als Maß für die Additionsgeschwindigkeiten von **2** an **4** anzusehen und darüber eine Entscheidung zwischen A und B zu suchen, erwies sich als im Ansatz falsch; wir finden<sup>13)</sup>, daß sowohl die absoluten wie die relativen Additionsgeschwindigkeiten verschiedener Dienophile an die Norcaradienformen sehr stark von eben diesen Substituenten abhängen.

In den letzten Jahren wurden jedoch zwei Befunde erhoben, die unabhängig voneinander sehr stark für A sprechen:

1. <sup>1</sup>O<sub>2</sub> ist ein hochreaktives Dienophil, dessen Selektivität gegenüber verschiedenen Dienen und Enen gering ist<sup>14)</sup>. Also sollte es, mit dem System **1**  $\rightleftharpoons$  **4** umgesetzt, vor allem mit **1** und nicht mit dem neben **1** nur in verschwindend geringer Konzentration vorliegenden **4** reagieren. Gefunden wurde von Adam und Balci<sup>15)</sup> nur in geringer Menge das Cycloaddukt vom Typ **3**, hingegen als Hauptmenge drei von der Struktur **1**, nicht **4**, abgeleitete Cycloaddukte. Ebenso finden wir<sup>16)</sup>, daß ein Cycloheptatrien, welches elektronisch (nicht sterisch) bedingt eine noch viel kleinere Gleichgewichtskonzentration an der Norcaradienform haben sollte als **1**, mit **2** ebenfalls nicht das Cycloaddukt vom Typ **3** bildet, sondern eines, welches sich von der Cycloheptatrienform, nicht der Norcaradienform, ableitet.

Verallgemeinert man diese beiden Ergebnisse dahin, daß die Cycloadditionen von Dienophilen direkt an **1** überwiegend analoge Produkte wie die beiden genannten Reaktionen geben sollten, folgt Mechanismus A für die Reaktionen aller Dienophile (außer <sup>1</sup>O<sub>2</sub>) mit **1**, da sie alle weit überwiegend zum Addukttyp **3** führen.

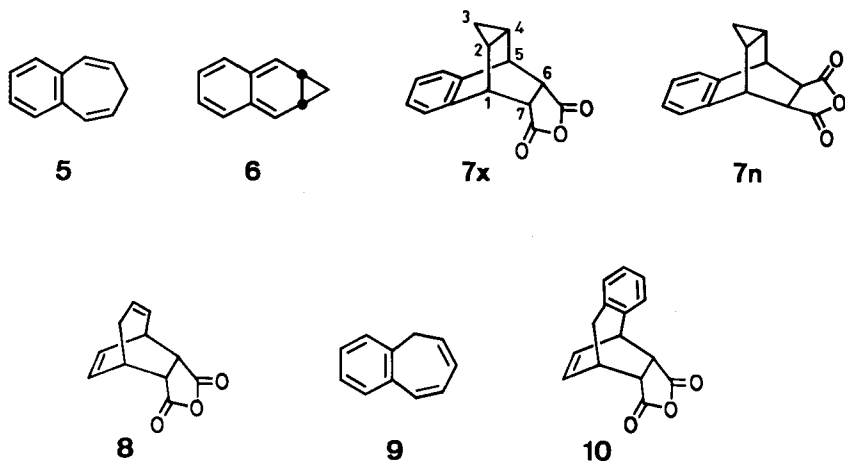
2. Warner und Lu<sup>17)</sup> fanden, daß aus den relativen Solvolysengeschwindigkeiten bestimmter 7-(Cycloheptatrienyl  $\rightleftharpoons$  Norcaradienyl)carbinyl-Systeme und aus von Tsuji und Mitarb.<sup>11)</sup> bestimmten Cycloadditionsgeschwindigkeiten von Fumaroylchlorid an Modellverbindungen für **4** sich die Bildungsgeschwindigkeit des Cycloaddukts vom Typ **3** aus Fumaroylchlorid und **1** richtig vorhersagen läßt, wenn man hierfür Mechanismus A annimmt.

Wir entschlossen uns, eine experimentelle Entscheidung zwischen A und B mit der nachfolgend skizzierten Methode herbeizuführen.

## Methode

Mechanismus A unterscheidet sich von Mechanismus B u.a. dadurch, daß in A die zentrale 3,4-Doppelbindung von **1** notwendig teilnimmt – sie wird zunächst gelöst ( $\rightarrow$ **4**) und danach wieder geknüpft – während sie in B während der gesamten Reaktion unberührt bleibt. Nun vergleiche man die Reaktionsgeschwindigkeit **1**  $\rightarrow$  **3** mit der Geschwindigkeit der analogen Reaktion von 7H-Benzocyclohepten (**5**) mit **2** zu den analogen Addukten **7**. In **5** ist die zentrale 3,4-Doppelbindung Bestandteil eines Benzolrings. Im übrigen sollten Geometrie- und Mesomerieverhältnisse im Siebenring von **5** ähnlich denen von **1** sein (was etwa bei 1,4-Cycloheptadien, wo die zentrale Doppelbindung hydriert ist, nicht der Fall wäre). Also sollten die Reaktionen **1**  $\rightarrow$  **3** über B und **5**  $\rightarrow$  **7** über B sehr ähnliche Geschwindigkeitskonstanten aufweisen, wenn man zunächst nur die Bildung der *endo*-Isomeren **3n** und **7n** betrachtet, in denen die Anhydridgruppierung nicht *syn* zur zentralen Doppelbindung bzw. zum Benzolring angeordnet ist, „Sekundärwechselwirkungen“ daher im Vergleich wegfallen, und wenn man annehmen darf, daß dann die Einflüsse von „nichtteilnehmender“ C=C-Doppelbindung und „nicht-

teilnehmendem“ Benzolring auf die Reaktionsgeschwindigkeit etwa gleich sind. Von der Richtigkeit einer solchen Annahme überzeugten wir uns durch den Vergleich der Geschwindigkeiten der Cycloadditionen  $1 + 2 \rightarrow 8$  (einer Nebenreaktion von  $1 + 2 \rightarrow 3x + 3n^{3)}$  und  $5H$ -Benzocyclohepten (**9**) + **2**  $\rightarrow$  **10**. Diese Geschwindigkeiten erwiesen sich innerhalb der Meßgenauigkeit als gleich:  $k_8/k_{10} = 0.98$  ( $0.54 \div 1.78$ ) bei  $125^\circ\text{C}$  und  $0.92$  ( $0.51 \div 1.65$ ) bei  $155^\circ\text{C}$  (s. Reaktionskinetik. Vertrauensgrenzen für  $P = 0.95$ , d.h. 95% Wahrscheinlichkeit). Aus dem Befund, daß Naphthalin mit **2** kinetisch kontrolliert etwa gleiche Mengen an *exo*- und *endo*- $[4\pi + 2\pi]$ -Cycloaddukt (nämlich die den Estern **18** und **20**, s.u., entsprechenden Anhydride) bildet<sup>18)</sup> (siehe die kinetische Analyse im experimentellen Teil), erkennt man weiter, daß die „Sekundärwechselwirkungen“ einer *syn*-angeordneten Anhydridgruppierung mit einer C=C-Doppelbindung bzw. einem Benzolring in ihrem Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit einander offenbar sehr ähnlich sind. Also sollten nicht nur die Reaktionen  $1 \rightarrow 3n$  über B und  $5 \rightarrow 7n$  über B, sondern auch die Reaktionen  $1 \rightarrow 3x$  über B und  $5 \rightarrow 7x$  über B einander sehr ähnliche Geschwindigkeitskonstanten aufweisen.



Hingegen sollte die Reaktion  $1 \rightarrow 3$  ( $n + x$ ) über A (also über **4**) sehr viel schneller als die Reaktion  $5 \rightarrow 7$  ( $n + x$ ) über A (also über **6**) sein, da die Bildung von **6**, im Unterschied zu der von **4**, die Energie zur Aufhebung der Mesomerie eines Benzolrings erfordert<sup>19)</sup>.

Man kann damit die Methode zusammenfassen: Ist die Bildungsgeschwindigkeit beider Cycloaddukte, **3** und **7**, von gleicher Größenordnung, so entstehen sowohl **3** wie **7** nach Mechanismus B. Ist die Bildung von **3** um Größenordnungen<sup>19)</sup> schneller als die von **7**, so entsteht zumindest **3** nach Mechanismus A. Daß **7** wesentlich schneller als **3** gebildet wird, sollte nicht vorkommen. Die Methode gilt sowohl für das Paar  $3x/7x$  wie für das Paar  $3n/7n$ .

## Ergebnisse

### i) Reaktionsprodukte

Die Bildung von **3x**, **3n** und **8** bei der Umsetzung von **1** mit **2** ist beschrieben, und die Konstitutionen und Konfigurationen der Produkte sind bestimmt worden<sup>2,3</sup>. Um sicherzugehen, führten wir eine unabhängige Konfigurationsbestimmung der beiden Addukte **3** aus, die im folgenden skizziert ist und die die ursprüngliche Konfigurationszuordnung bestätigt.

Daß die beiden Addukte **3** (I, Schmp. 101 °C, entsteht zu >90%; II, Schmp. 112 °C, entsteht zu ca. 6%) Epimere sind, war dadurch gezeigt worden<sup>3</sup>, daß die aus I bzw. II durch milde Methanolyse erhaltenen einheitlichen, von einander verschiedenen Dimethylester IE und IIE durch basische Katalyse beide den gleichen dritten Dimethylester FE bilden, der auch aus dem thermischen Addukt F von Fumaroylchlorid an **1** durch milde Methanolyse erhalten wird. In Übereinstimmung damit finden wir, daß die aus F durch milde Hydrolyse erhältliche einheitliche Dicarbonsäure FS durch Behandlung mit Natriumacetat in Acetanhydrid zu 79% in ein Gemisch von I und II im Verhältnis 5:3 übergeht (epimerisierende Anhydrisierung<sup>23</sup>); zu 21% entsteht daneben das Enollacton 11, das mit der Iodoformreaktion in I übergeführt werden kann). Diese Reaktion stellt zugleich einen verbesserten präparativen Zugang zu II dar.

I erwies sich durch folgende Befunde als **3x**:

1. Die aus I durch milde Hydrolyse erhältliche einheitliche, von FS verschiedene, Dicarbonsäure IS gibt mit Bleitetraacetat ein gesättigtes Dilacton. Dessen Konstitution **12** folgt außer aus der Bildungsweise aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, welches insbesondere die Symmetrie und den unversehrten Dreiringteil des Moleküls zeigt.

2. I gibt ein Bromlacton<sup>2)</sup>, dessen Konstitution **13** (X = Br, R = H) angezweifelt worden war<sup>24</sup>. Die Konstitution **13** wird jedoch bestätigt durch das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, das insbesondere die Unversehrtheit des Dreiringteils zeigt, durch die Tatsache, daß mit Zink in Eisessig mit 80% Ausbeute I zurückgebildet wird, und schließlich durch den Befund, daß das aus diesem Bromlacton durch Baseneinwirkung erhaltene Dilacton<sup>2)</sup> mit dem eben genannten Dilacton **12** identisch ist.

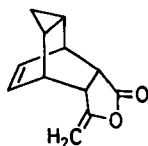
3. Das Ausbleiben der Iodlactonbildung aus IS unter den normalen Reaktionsbedingungen (Iod, wäßrige Lösung, pH = 8, Raumtemp.) war als Argument gegen die Konfiguration **3x** gesehen worden<sup>24</sup>. Dieses Argument ist jedoch hinfällig, denn wir finden, daß auch FS, das zur Iodlactonbildung konfiguratativ geeignet ist, kein Iodlacton unter den normalen Reaktionsbedingungen bildet. Unter forcierten Bedingungen (Iod, Silberperchlorat und Magnesiumoxid in Dioxan, gefolgt von Diazomethan) gibt IS sehr wohl das Iodlacton **13** (X = I, R = CH<sub>3</sub>) als Methylester.

II erwies sich durch folgende Befunde als **3n**:

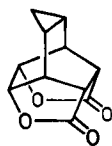
1. II gibt weder ein Bromlacton, noch ein Iodlacton, noch (mit Bleitetraacetat) ein Dilacton unter den Bedingungen, unter denen I diese Produkte gibt.

2. Der Dimethylester IIE (s.o.) wird durch Ameisensäure/Schwefelsäure in einen anderen Ester umgewandelt, dessen Konstitution **14** aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum folgt.

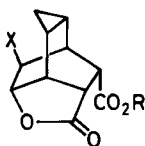
Die Konfiguration des Dreirings in **3x** und **n** („*anti*“ relativ zum addierten **2**) folgt aus sterischen Effekten: 1. Dem erwähnten Widerstand gegen die Iodlactonbildung in I, nicht jedoch im analogen Addukt von **2** an 1,3-Cyclohexadien<sup>25</sup>, welches bis auf den Dreiring I gleicht. 2. Der erwähnten glatten Bildung von **3n** neben **3x** in der epimerisierenden Anhydrisierung sowie der erwähnten glatten Überführung von **3n** in den entsprechenden Dimethylester; beides Reaktionen, die durch einen „*syn*“-Dreiring äußerst erschwert sein müßten.



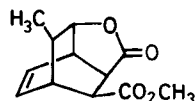
11



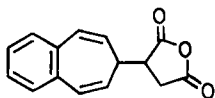
12



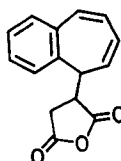
13



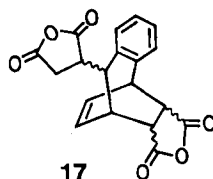
14



15



16

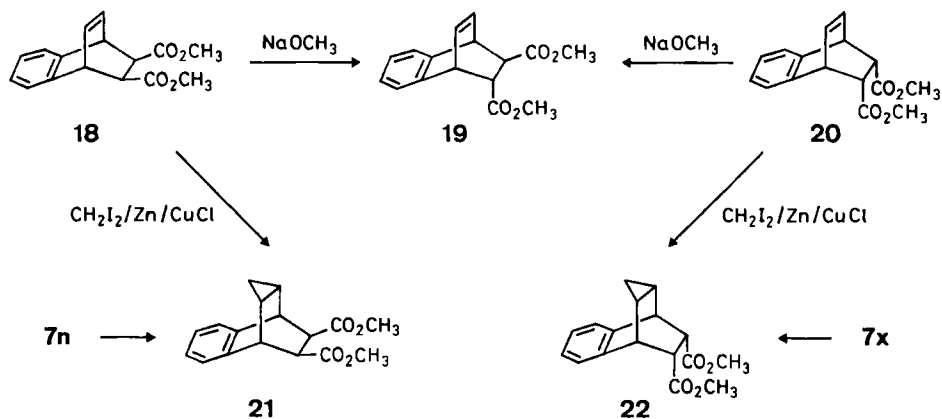


17

5 wird durch Säurespuren bei Erwärmen nahezu quantitativ in Dimere und in 9 umgewandelt ( $[9]/[5] = 46$  im Gleichgewicht, eingestellt mit Kalium-*tert*-butylat in *tert*-Butylalkohol, 100°C). Setzt man daher 5 mit nicht besonders gereinigtem 2 um, so erhält man hauptsächlich das Addukt 10, das man auch aus 9 mit 2 in hoher Ausbeute erhalten kann. Konstitution und Konfiguration (*syn*-Anordnung von Anhydridgruppe und Olefindoppelbindung) von 10 folgen aus den analytischen Daten, dem in  $C_6D_6$  hervorragend aufgelösten 270-MHz- $^1H$ -NMR-Spektrum und der positiven Iodlacton-Titration nach Stockmann<sup>25</sup>). Setzt man jedoch 5 mit frisch destilliertem 2 unter Feuchtigkeitsausschluß um, so erhält man oberhalb von 100°C ein Gemisch, welches kaum 10 enthält, statt dessen zu 93% nach Ausweis des  $^1H$ -NMR ein Gemisch von Verbindungen des Typs 15–17 und solchen, die sich von diesen durch Reaktion mit weiterem 2 ableiten, sowie Dimeren von 5 bzw. 9, und zu 6 bzw. 1% (bei 160°C) die gesuchten Epimeren der Konstitution 7, die sich im 270-MHz- $^1H$ -NMR-Spektrum des Gemisches durch ihre charakteristischen und vollständig isolierten Dreiringssignale bei hohem Feld zu erkennen geben. Aus diesem Gemisch läßt sich das zu 6% entstehende Epimere von 7 (III) glatt durch Kristallisation gewinnen; auf die Auftrennung des flüssigen Restes wurde verzichtet.

Konstitution und Konfiguration der beiden Epimeren von 7 bestimmten wir durch unabhängige Synthese: Das Gemisch des *endo*- und des *exo*-(1:1)-Diels-Alder-Addukts von 2 an Naphthalin wird nach Takeda und Mitarbb.<sup>18</sup>) über die Iodlactonisierung des *exo*-Addukts getrennt, und aus den getrennten Komponenten werden mit Methanol/Schwefelsäure die reinen Dimethylester 18 und 20 mit bekannter Konfiguration hergestellt. Der Schmp. von 18 (73°C) stimmt gut, der von 20 (113°C) nicht mit den entsprechenden Angaben der japanischen Autoren (72 bzw. 97°C) überein. Die  $^1H$ -NMR-Spektren beider Substanzen sind jedoch in vollem Einklang mit den Strukturen 18 bzw. 20. Beide Substanzen geben zudem mit katalytischen Mengen Natriummethylat quantitativ denselben unsymmetrischen ( $^1H$ -NMR) Dimethylester 19<sup>18</sup>). Simmons-Smith-Cyclopropanierung gibt aus 18 bzw. 20 jeweils nur ein einziges Produkt, Schmp. 101 bzw. 121°C. Deren

Strukturen **21** bzw. **22** folgen aus der Bildungsweise und ihren  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren, wobei insbesondere die chemischen Verschiebungen der Dreiring-Methylenprotonen 3-H im Vergleich zu denen in **3x** und **3n** die Konfiguration des Dreirings – „*anti*“ zur Diestergruppierung und „*syn*“ zum Benzolkern – in beiden Produkten zeigen. Ein Dreiring „*syn*“ zur Diestergruppierung wäre überdies in **21** sterisch äußerst behindert.

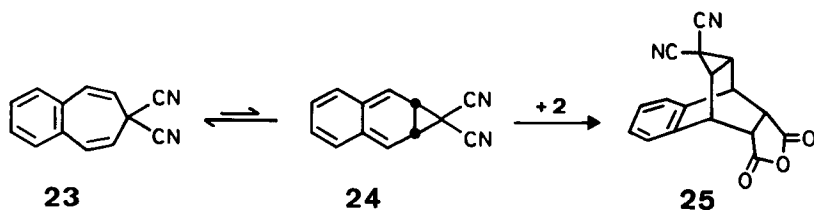


III (aus **5** mit **2**) gab mit Methanol und katalytischen Mengen Schwefelsäure quantitativ einen Dimethylester, welcher sich in Schmp., Misch.-Schmp., IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum als identisch mit **22** erwies, was III die Konstitution **7x** zuweist. Das zu 1% im Reaktionsgemisch aus **2** mit **5** enthaltene epimere Addukt wurde im Gemisch in den Dimethylester übergeführt und dieser im Gemisch durch 270-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie anhand der bei sehr hohem Feld isoliert erscheinenden Signale der Dreiringprotonen als **21** identifiziert, was dem isomeren Addukt die Konstitution **7n** zuweist.

In Tab. 1 sind die Protonenresonanzen der Verbindungen **3** und **7** und ihrer Dimethylester zusammengestellt. Die Signale von 3-H sind stets scharfe Doppeltripletts (*anti*-3-H:  $J = 6, 8, 8$  Hz; *syn*-3-H:  $J = 3.5, 3.5, 6$  Hz), von 1-, 2-, 4- und 5-H schlecht aufgelöste Multipletts von ca. 10–15 Hz Breite, von 6- und 7-H verbreiterte Singulets und von 8- und 9-H AA'-Teile eines AA'XX'-Systems mit  $J_{8,9} \cong 8.4$ ,  $J_{1,8} \cong 8.4$ ,  $J_{1,9} \cong 0.1$ , und  $J_{1,5} = 0$  Hz. Die Relationen zwischen den  $\delta$ -Werten bestätigen die Konfigurationszuordnungen. Besonders fällt das Verhalten der  $\delta$ -Werte von 2- und 4-H in  $\text{C}_6\text{D}_6$  auf: In beiden Systemen, **3** und **7**, erleiden sie durch den Übergang von Anhydrid zu Dimethylester in den *endo*-Fällen (**3n**  $\rightarrow$  **IIE**, **7n**  $\rightarrow$  **21**) eine starke Verschiebung zu tieferen Feldstärken um 0.84 ppm, in den *exo*-Fällen (**3x**  $\rightarrow$  **IE**, **7x**  $\rightarrow$  **22**) hingegen nur eine unbedeutende gleichsinnige Verschiebung um 0.04 bzw. 0.16 ppm. In  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  beträgt die entsprechende Verschiebung 0.20 bzw. 0.18 ppm zu tieferen Feldstärken in den *endo*-Fällen, und 0.16 bzw. 0.19 ppm zu höheren Feldstärken in den *exo*-Fällen.

7H-Benzocyclohepten-7,7-dicarbonitril (**23**) unterscheidet sich vom Stammkohlenwasserstoff **5** durch das Fehlen der 7-Wasserstoffe, deren Abstrahierbarkeit in der Umsetzung von **5** mit **2** zu den zahlreichen vom Strukturtyp **7** abweichenden

Produkten führt. Diesem Unterschied entspricht das Reaktionsverhalten von **23**: Aus der Reaktionslösung von **23** mit **2** kristallisierte zu 55% ein einheitliches Addukt **25**, dessen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die zu **7** analoge symmetrische Konstitution auswies ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ :  $\delta = 4.32$  (1-, 5-H), 2.94 (2-, 4-H), 3.94 (6-, 7-H), Aufspaltungsmuster analog zu den Verbindungen **3** und **7**). Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des aus **25** durch Hydrolyse und Behandlung mit Diazomethan erhaltenen einheitlichen und ebenfalls symmetrischen Dimethylesters ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ :  $\delta = 4.07$  (1-, 5-H), 2.75 (2-, 4-H), 3.47 (6-, 7-H), 3.38 ( $\text{OCH}_3$ )) sind die Signale von 2-, 4-H gegenüber **25** um 0.19 ppm zu höherem Feld verschoben, was **25** obigem zufolge die zu **7x** analoge *exo*-Konfiguration zuweist. In der nach der Kristallisation von **25** verbliebenen Mutterlauge war mit  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nur **25**, aber kein Stereoisomeres von **25** nachweisbar.



Tab. 1.  $\delta$ -Werte der Protonenresonanzen in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , in Klammern  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ . Durchgestrichene Tabellenplätze sind gegenstandslos; die Werte für leere Tabellenplätze konnten nicht bestimmt werden. Bezifferung siehe Formelschemata; *syn* bzw. *anti* relativ zur 8,9-Doppelbindung

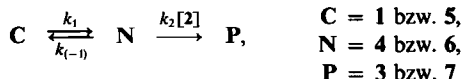
	8-H 9-H	1-H 5-H	2-H 4-H	<i>anti</i> - 3-H	<i>syn</i> - 3-H	<i>anti</i> -6-H <i>anti</i> -7-H	<i>syn</i> -6-H <i>syn</i> -7-H	$\text{CO}_2\text{CH}_3$
<b>3x</b>	5.35 (5.80)	3.04 (3.30)	0.50 (1.14)	-0.10 ( $\approx 0$ )	-0.10 ( $\sim 0$ )	2.58 (3.35)	— —	— —
<b>3n</b>	5.22 (5.87)	2.87 (3.25)	0.68 (0.98)	-0.27 ( $\approx 0$ )	-0.27 ( $\approx 0$ )	— —	2.23 (3.14)	— —
IE <sup>a)</sup>	5.86 (5.74)	3.07 (3.08)	0.54 (0.98)	0.07 ( $\approx 0$ )	0.07 ( $\approx 0$ )	2.90 (3.08)	— —	3.40 (3.47)
IIE <sup>b)</sup>	5.49 (5.78)	3.03 (3.02)	1.52 (1.18)	0.07 ( $\approx 0$ )	0.07 ( $\approx 0$ )	— —	2.60 (2.78)	3.44 (3.52)
<b>7x</b>	— —	3.47 (3.82)	0.61 (1.45)	-0.15 (0.28)	-0.82 (-0.88)	2.58 (3.72)	— —	— —
<b>7n</b>	— —	— —	0.81 (1.20)	-0.36 ( $\approx 0$ )	-1.04 (-1.00)	— —	— —	— —
<b>22</b> <sup>c)</sup>	— —	3.55 (3.55)	0.77 (1.26)	-0.15 (0.05)	-0.68 (-1.02)	3.08 (3.26)	— —	3.22 (3.36)
<b>21</b> <sup>d)</sup>	— —	3.57 (3.40)	1.64 (1.38)	-0.07 (0.01)	-0.81 (-1.14)	— —	2.67 (2.78)	3.44 (3.60)

Dimethylester <sup>a)</sup> aus **3x**, <sup>b)</sup> aus **3n**, <sup>c)</sup> aus **7x**, <sup>d)</sup> aus **7n**, siehe Text.

## ii) Reaktionskinetik

Die Bildung der Addukte **3x**, **7x**, **7n**, **25** und **10** sowie das Verschwinden der Edukte **1**, **5**, **23** und **9** ließen sich <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch in CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> gut verfolgen. Die Verhältnisse  $[3x]/[3n]$  und  $[3x]/[8]$  ließen sich gaschromatographisch bestimmen. Die Addukte sind unter den Reaktionsbedingungen völlig beständig; so war nach 24 h bei 150°C keine gegenseitige Isomerisierung von **3n** und **3x** festzustellen (Nachweisgrenze 0.2%).

Mechanismus A entspricht dem Schema:



$$k = [\dot{P}][C]^{-1}[2]^{-1} = k_1/([2] + k_{(-1)}/k_2)^{10}$$

$k_1$  für **1** → **4** ist größenordnungsmäßig bekannt und beträgt ca.  $(1 \div 4) \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$  bei 45°C bzw.  $(3 \div 9) \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$  bei 110°C<sup>26</sup>). Da die Bildung von **3** bei diesen Temperaturen jedoch auch bei hohem **[2]** (2.3 M) um viele Größenordnungen langsamer ist (siehe Tab. 2), folgt bei Annahme von Mechanismus A für die Bildung von **3** aus obiger Gleichung  $k_{(-1)}/k_2 \gg [2]$ , somit  $k = k_1 k_2 / k_{(-1)}$  und somit eine Reaktionsordnung von eins bezüglich **2**. Da diese Reaktionsordnung auch für Mechanismus B zu erwarten ist, folgt, daß aus den experimentell bestimmten Reaktionsordnungen keine Entscheidung zwischen A und B zu erwarten ist; es müßte auf jeden Fall die Ordnung eins bezüglich **2** gefunden werden. Diese wurde von uns im Rahmen der Meßgenauigkeit für die Bildung von **3x**, **3n**, **7x**, **7n**, **25** und **10** auch gefunden. Tab. 2 und 3 fassen die erhaltenen bimolekularen Reaktionskonstanten zusammen<sup>27</sup>).

Tab. 2. Bimolekulare Reaktionskonstanten  $k$  ( $\pm$  Standardabweichungen) und Arrhenius-Aktivierungsparameter ( $\pm$  Vertrauensgrenzen für  $P = 0.95$ ) für die Bildung von vier Addukten in Nitromethan.  $n$  = Anzahl der Bestimmungen

Addukt	$T/^\circ\text{C}$	$n$	$k \cdot \text{mol} \cdot \text{s} \cdot \text{l}^{-1}$	$\log (A \cdot \text{mol} \cdot \text{s} \cdot \text{l}^{-1})$	$E_A \cdot \text{mol} \cdot \text{kJ}^{-1}$
<b>3x</b>	45	10	$(9.84 \pm 0.74) \cdot 10^{-6}$	$5.15 \pm 0.18$	$61.9 \pm 1.2$
	76	6	$(8.19 \pm 0.66) \cdot 10^{-5}$		
	92	5	$(1.91 \pm 0.06) \cdot 10^{-4}$		
	110	7	$(5.29 \pm 0.52) \cdot 10^{-4}$		
<b>7x</b>	90.1	20	$(7.15 \pm 0.58) \cdot 10^{-8}$	$4.32 \pm 0.19$	$79.7 \pm 1.4$
	111.5	23	$(3.28 \pm 0.38) \cdot 10^{-7}$		
	131	46	$(1.07 \pm 0.13) \cdot 10^{-6}$		
	152.7	20	$(3.47 \pm 0.38) \cdot 10^{-6}$		
<b>10</b>	125	4	$(6.70 \pm 0.30) \cdot 10^{-6}$	$6.75 \pm 0.76$	$90.8 \pm 8.5$
	155	4	$(4.61 \pm 0.42) \cdot 10^{-5}$		
<b>25</b>	81	4	$(2.97 \pm 0.06) \cdot 10^{-6}$		
	91	17	$(7.40 \pm 0.63) \cdot 10^{-6}$		
	101	4	$(1.45 \pm 0.06) \cdot 10^{-5}$		

Tab. 3. Produktverhältnisse  $[C]/[D]$  ( $\pm$  Standardabweichungen) und deren Arrhenius-Aktivierungsparameter ( $\pm$  Vertrauensgrenzen für  $P = 0.95$ ) in Nitromethan.  $n$  = Anzahl der Bestimmungen

$\frac{[C]}{[D]}$	$T/^\circ\text{C}$	$n$	$\frac{[C]}{[D]}$	$\log(A)_D - (\log A)_C$	$(E_A)_D - (E_A)_C$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
$\frac{[3x]}{[3n]}$	45	9	$32.50 \pm 0.49$	$0.25 \pm 0.04$	$10.7 \pm 0.3$
	76	9	$22.55 \pm 0.29$		
	90.1	7	$19.28 \pm 0.54$		
	110	9	$16.40 \pm 0.16$		
$\frac{[7x]}{[7n]}$	90.1	4	$10.75 \pm 0.37$	$0.09 \pm 0.19$	$7.8 \pm 1.4$
	111.5	4	$9.35 \pm 0.77$		
	131	4	$8.10 \pm 0.25$		
	152.7	11	$7.37 \pm 0.53$		
$\frac{[3x]}{[8]}$	45	9	$1200 \pm 72$	$1.21 \pm 0.08$	$26.1 \pm 0.5$
	76	9	$503 \pm 10$		
	90.1	7	$345 \pm 9$		
	110	9	$226 \pm 3$		

Tab. 4. Werte für  $k_{3x}/k_{7x}$  und  $k_{3n}/k_{7n}$  (Vertrauensgrenzen für  $P = 0.95$ ).

A: Aus den o. a. Arrheniusbeziehungen für diese beiden Zahlenverhältnisse.

B: Aus den Werten für  $k_{3x}$  und  $k_{7x}$  (s. Tab. 2) für die betreffenden Temperaturen.C: Aus den Werten für  $k_{3x}$ ,  $k_{7x}$  (s. Tab. 2),  $k_{3x}/k_{3n}$  und  $k_{7x}/k_{7n}$  (s. Tab. 3) für die betreffenden Temperaturen

$T/^\circ\text{C}$	$k_{3x}/k_{7x}$		$k_{3n}/k_{7n}$	
	A	B	A	C
90	2470 (1060 ÷ 5760),	$2664 \pm 503$	1353 (464 ÷ 3944),	$1485 \pm 340$
110	1815 (797 ÷ 4135),	$1612 \pm 549$	1046 (369 ÷ 2964),	$919 \pm 395$

Aus den in Tab. 2 und 3 aufgeführten Arrhenius-Parametern für  $k_{3x}$  und  $[3x]/[8]$  und ihren Vertrauensgrenzen erhält man für die bimolekulare Bildungsgeschwindigkeitskonstante von **8** in Nitromethan

$$\log k_8 = 6.36 - 4597/T \pm (0.038 + 4544/T^2)^{1/2},$$

entsprechend  $\log(A \cdot \text{mol} \cdot \text{s} \cdot \text{l}^{-1}) = 6.36$  und  $E_A \cdot \text{mol} \cdot \text{kJ}^{-1} = 88$ . Diese Arrhenius-Parameter ähneln denen für die Bildung von **10** (s. Tab. 2). Aus dieser Gleichung für  $\log k_8$  und den in Tab. 2 genannten Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung von **10** erhält man die im Einleitungsteil genannten Verhältnisse  $k_8/k_{10}$  bei 125 und 155°C und ihre Vertrauensgrenzen.

Aus den in Tab. 2 und 3 genannten Arrhenius-Parametern für  $k_{3x}$ ,  $k_{7x}$ ,  $[3x]/[3n]$  und  $[7x]/[7n]$  erhält man

$$\log(k_{3x}/k_{7x}) = 0.83 + 929/T \pm (0.066 + 9069/T^2)^{1/2}$$

$$\log(k_8/k_9) = 0.99 + 776/T \pm (0.1 + 14933/T^2)^{1/2}$$

( $P = 0.95$ ) und daraus für 90 und 110°C die in Tab. 4 aufgeführten Werte.

## Schlußfolgerung

Die in Tab. 4 aufgeführten hohen Werte für  $k_{3n}/k_{7n}$  und  $k_{3x}/k_{7x}$  zeigen, dem im Abschnitt „Methode“ Besprochenen zufolge, daß **3x** und **3n** nach Mechanismus A, also über eine  $[4 + 2]$ -Cycloaddition von **2** an Norcaradien (**4**), und nicht nach Mechanismus B, also nicht über eine  $[2 + 2 + 2]$ -Cycloaddition von **2** an **1**, gebildet werden. Damit ist die im Einführungsteil erwähnte, auf zwei andere Weisen gewonnene Schlußfolgerung auf Mechanismus A bestätigt.

Die um rund drei Zehnerpotenzen geringere Bildungsgeschwindigkeit der Cycloaddukte **7** verglichen mit der der Cycloaddukte **3** ist offenbar der Grund dafür, daß die Bildung von Produkten des Typs **15–17** und anderen in der Umsetzung von **5** mit **2** gegenüber der Bildung von **7** überwiegt.

Für die Bildung von **7** bleiben zunächst beide Wege, A und B, offen. Der folgende Befund macht jedoch wahrscheinlich, daß **7** nach B entstehen dürfte: **7x** und **7n** entstehen immerhin noch um Zehnerpotenzen schneller, als man für Mechanismus A abschätzen würde<sup>19)</sup>. Sie entstehen andererseits ähnlich schnell wie das  $[2 + 2 + 2]$ -Cycloaddukt von **2** an Barbaralan (s. Einführungsteil)<sup>9)</sup>. Während dieses bei 145°C, wie aus den Darstellungsbedingungen<sup>9)</sup> abschätzbar ist, mit  $k \cong 3 \cdot 10^{-6} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  entsteht, bildet sich **7 (x + n)**, wie aus den Aktivierungsparametern (s. Tab. 2 und 3) zu errechnen ist, bei derselben Temperatur mit der praktisch gleichen Geschwindigkeit,  $k = (2.6 \pm 1) \cdot 10^{-6} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Barbaralan gleicht **5** völlig in der Geometrie seines  $\pi$ -Systems, wie Dreiding-Modelle zeigen, und in seinen ersten Ionisationspotentialen<sup>28)</sup>. Die  $\pi$ -Systeme in beiden Verbindungen sollten auch ähnlich konjugativ stabilisiert sein (durch Cyclopropanring in Barbaralan, Benzolring in **5**); ähnliche  $[2 + 2 + 2]$ -Cycloadditionsgeschwindigkeiten der beiden Diene sind daher zu erwarten.

Das Photoelektronenspektrum von **23** ( $IP_v = 9.0, 9.3, 10.8, 11.05, 11.9, > 12.2$  eV) erscheint gegenüber dem von **5** (8.3, 8.6, 9.95, 10.2, 11.3,  $> 11.6$  eV) insgesamt um 0.6–0.85 eV zu höheren Ionisationsenergien verschoben, ist ihm aber im übrigen sehr ähnlich. Dies läßt darauf schließen, daß die oberen besetzten Molekülorbitale in beiden Fällen sehr ähnlich aus den Atomorbitalen aufgebaut sind, was die Anwendung des Grenzorbitalmodells<sup>29)</sup> auf einen Reaktivitätsvergleich **5/23** in  $\text{HOMO}_{\text{Dien}}\text{-LUMO}_{\text{Dienophil}}$ -kontrollierten Reaktionen rechtfertigt. Da diese Orbitale in **23** durchwegs um rund 0.6–0.85 eV energetisch tiefer liegen als in **5**, läßt sich eine gegenüber **5** verringerte Reaktionsgeschwindigkeit von **23** in solchen Reaktionen voraussagen. Die  $[2 + 2 + 2]$ -Cycloaddition an **2** ist eine solche Reaktion, da nicht nur das HOMO von **2** (1.  $IP_v = 11.45$  eV<sup>30)</sup>), sondern, wie aus der Verbindung von UV- mit Photoelektronenspektren folgt, auch sein LUMO energetisch tief unter den entsprechenden Orbitalen von **5** und **23** liegt. Nun finden wir aber, daß **23** bei 90–100°C nicht langsamer, sondern im Gegenteil 100mal schneller als **5** mit **2** das Cycloaddukt vom Typ **25** bzw. **7** gibt. Also muß, unabhängig davon, auf welchem Weg die Reaktion **5**  $\rightarrow$  **7** verläuft, die Reaktion **23**  $\rightarrow$  **25** einen Weg beschreiten, der mehr als 100mal schneller als die  $[2 + 2 + 2]$ -Cycloaddition ist. Dieser Weg kann nur der über **24** sein (Mechanismus A). An diesem Ergebnis mag überraschen, daß der Weg über A somit für **23** viel schneller

ist als für **5**. Die Erklärung ist jedoch einfach. Eine 7,7-Dicyan-Substitution in **1** erhöht die Gleichgewichtskonzentration an der Norcaradienform bekanntlich derart stark, daß 7,7-Dicyannorcaradien gegenüber 7,7-Dicyancycloheptatrien im Gleichgewicht überwiegt<sup>12)</sup>. Also wird auch die Gleichgewichtskonzentration von **24** um sehr viel höher als die von **6** sein, wodurch möglich wird, daß die Reaktion über **24** gegenüber der über **6** beschleunigt ist.

Wir danken dem Direktor an unserem Institut, Herrn Prof. Dr. O. E. Polansky, für sein förderndes Interesse, Frau U. Wisniowski-Hackstein und Frau I. Heise für ihre experimentelle Mitarbeit und den spektroskopischen und gaschromatographischen Abteilungen des Instituts.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kofler-Heiztisch; unkorrigiert. — <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Geräte Bruker HX-60-E (60 MHz) und Varian HA 100 (100 MHz). Für die Verbindung **10** und die Bestimmung der Kinetik der Bildung von **7n** und **7x**: Gerät Bruker WH 270 (270 MHz). — IR-Spektren: Gerät Perkin-Elmer 621. — UV-Spektren: Gerät HRS 4001c der Fa. Brückl, München. — Analysen: Fa. Dornis und Kolbe, 4330 Mülheim a.d. Ruhr.

7H-Benzocyclohepten (**5**) ließ sich nach Burdett und Mitarbb.<sup>31)</sup> leicht rein erhalten. Andere Arbeitsvorschriften lieferten stets mit 5H-Benzocyclohepten (**9**) verunreinigtes **5** (<sup>1</sup>H-NMR, GC).

Das thermische Gleichgewicht zwischen **5** und **9** ließ sich von **5** ausgehend sauber mit Kalium-*tert*-butylat in *tert*-Butylalkohol bei 100°C einstellen. Es wurde unter ständig erneuten Kalium-*tert*-butylat-Zugaben insgesamt 144 h erwärmt; der Gleichgewichtswert [9]/[5] = 46 (entsprechend ΔG = 2.84 kcal/mol) war nach 8 h bereits zu 92% erreicht (GC, <sup>1</sup>H-NMR). Das Gleichgewicht wird auch schnell durch Erwärmen von **5** mit Spuren von *p*-Toluolsulfonsäure eingestellt, allerdings in unsauberer Reaktion, da auch Dimere und Oligomere entstehen.

8,9-Benzotricyclo[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]non-8-en-exo-6,exo-7-dicarbonsäureanhydrid = Tetracyclo[6.3.2.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,11</sup>]trideca-2,4,6-trien-syn-12,syn-13-dicarbonsäureanhydrid (**7x**): Maleinsäureanhydrid (**2**) wurde unmittelbar vor Gebrauch destilliert und feuchtigkeitsfrei gehalten. Die im undestillierten **2** enthaltenen kleinen Mengen an Malein- und Fumarsäure führten sonst zur weitgehenden Umlagerung von **5** in **9** und damit zum Mißlingen der Darstellung. 2.90 g (20.4 mmol) **5** wurden mit 2.00 g (20.4 mmol) frisch destilliertem **2** vermischt, wobei sofort ein Farbumschlag von farblos nach zitronengelb eintrat, und unter Schutzgas und Feuchtigkeitsschluß 4 h auf 160°C erwärmt. Destillation bei 0.1 Torr im Kugelrohr lieferte 1.00 g (Bad <100°C), bestehend hauptsächlich aus **2**, **5** und **9**, 1.90 g (Bad 120–180°C) viskose farblose Flüssigkeit A und 2.00 g dunkelgelben Destillationsrückstand B, der in der Kälte glasig erstarrte. A wurde bei Raumtemp. in wenig Aceton gelöst und langsam nach und nach Ether zugefügt, wobei ein farblores Kristallisat ausfiel. Sobald dieses zu klumpen begann, wurde die Etherzugabe unterbrochen und die Klumpigkeit durch Zugabe der eben nötigen Menge Aceton wieder beseitigt. Es wurde abgesaugt und mit wenig Aceton/Ether gewaschen. 0.30 g (6%), Schmp. 216–221°C. — <sup>1</sup>H-NMR: siehe theoret. Teil.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (240.3) Ber. C 74.99 H 5.03 O 19.98 Gef. C 76.30 H 5.15 O 18.42

B enthält nach Ausweis des 270-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrums kein **7n** und **7x**. Das komplexe 270-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum läßt sich durch die Annahme interpretieren, daß B weitge-

hend aus 2:1-Addukten (acht Diastereomeren des Typs **17** sowie aus **15** und **16** durch Weiterreaktion mit **2** abgeleiteten Verbindungen) und daneben aus Dimeren ( $C_{11}H_{10}$ ) sowie aus etwas **15** + **16** besteht. Das komplexe 270-MHz- $^1H$ -NMR-Spektrum der nach der Kristallisation von **7x** verbleibenden Restmenge von **A** läßt sich durch die Annahme interpretieren, daß die Restmenge weitgehend aus **15**, den beiden Diastereomeren **16** und daneben aus den genannten 2:1-Addukten sowie aus Dimeren ( $C_{11}H_{10}$ ) besteht.

*Tricyclo[7.2.2.0<sup>2,7</sup>]trideca-2,4,6,12-tetraen-exo-10,exo-11-dicarbonsäureanhydrid (10)*: Die Lösung von 120 mg (0.85 mmol) 5*H*-Benzocyclohepten (**9**) und 300 mg (3.06 mmol) Maleinsäureanhydrid (**2**) in 1.5 ml Nitromethan erhitzte man 48 h bei 130°C im zugeschmolzenen Rohr. Einengen, Abziehen unumgesetzten Materials bei 100°C/11 Torr und Umkristallisation des Rückstands aus Benzol gab 145 mg (71%) farblose Kristalle, Schmp. 191–193°C. — IR (KBr): 2850–3060, 1860, 1840, 1760, <1700  $cm^{-1}$ . — 270-MHz- $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 2.57 und 2.67 (je ein dd,  $J$  = 17.5, 3.5 Hz), 2.71 (dd,  $J$  = 9.5, 0.7 Hz), 2.93 (ddd,  $J$  = 7, 3.5, 3.5 Hz), 3.03 (dd,  $J$  = 9.5, 1.6 Hz), 3.70 (dd,  $J$  = 7, 0.7 Hz), 5.71 (dd,  $J$  = 9, 7 Hz), 6.07 (ddd,  $J$  = 9, 7, 1.6 Hz), 6.79, 6.79, 6.97 und 7.06 (je ein m); je 1 H. — MS (70 eV):  $m/z$  = 240 (15%,  $M^+$ ), 167 (11), 142 (100), <130 (<10).

$C_{15}H_{12}O_3$  (240.3) Ber. C 74.99 H 5.03 O 19.98 Gef. C 74.32 H 4.85 O 20.81

*Tricyclo[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]non-8-en-trans-6,7-dicarbonsäure (FS)*: Aus dem Cycloaddukt von Fumarylchlorid an **1**<sup>2)</sup> durch Eintropfen in die 25fache Menge Wasser, 1 h Erwärmen unter Rückfluß, Einengen bei 11 Torr und Kristallisieren des verbleibenden gelblichen Öls aus Dioxan/Wasser. Ausb. 72%, Schmp. 192–195°C.

*Tricyclo[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]non-8-en-endo-6,endo-7-dicarbonsäureanhydrid (3n) und 5-Methylen-4-oxatetracyclo[5.3.2.0<sup>2,6</sup>.0<sup>8,10</sup>]dodec-11-en-3-on (11) durch epimerisierende Anhydrierung<sup>23)</sup>*: 100 g FS wurden mit 100 g wasserfreiem Natriumacetat in 1500 ml Acetanhydrid 18 h unter Rückfluß erhitzt. Der nach Einengen bei 11 Torr verbliebene braune Rückstand wurde mit 300 ml trockenem Benzol extrahiert und das nach Einengen des Extrakts bei 11 Torr verbliebene braune Öl destilliert, wobei zwischen 140 und 180°C bei 0.8 Torr ein blaßgelbes Öl **A** überging, welches teilweise kristallisierte und das nach Ausweis der GC zu 49% aus **3x**, 30% aus **3n** und 21% aus **11** bestand. Weiterverarbeitung von **A** nach a) oder b).

a) Trennung von **A** mit präparativer GC. Säule: DC 560 Glas, 24 m, 140°C; 0.6 at  $H_2$ ; Einspritzblock 170°C.

**3n**: Schmp. 111–113°C (aus Ether; Lit.<sup>3)</sup> 112–113°C). — IR (KBr): 2960, 1845, 1770, <1500  $cm^{-1}$ . —  $^1H$ -NMR: siehe theoret. Teil.

$C_{11}H_{10}O_3$  (190.2) Ber. C 69.47 H 5.30 Gef. C 69.36 H 5.26

**11**:  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 0.0 (m, 2H), 0.50 (m, 2H), 2.3–2.7 (m, 3H), 3.1 (m, 1H), 4.0 (breites s, 1H), 4.65 (breites s, 1H), 5.6 (m, 2H). — MS (70 eV):  $m/z$  = 188 ( $M^+$ ), 92.

b) 10 g **A** wurden mit 300 ml Methanol und 0.5 ml konz. Schwefelsäure 5 h unter Rückfluß erwärmt. Die Lösung wurde anschließend auf die Hälfte eingengt und zwischen 200 ml Benzol und 300 ml Wasser verteilt. Entsäuern der Benzolphase mit wäßriger  $NaHCO_3$ -Lösung, Trocknen über  $MsSO_4$ , Einengen und Destillation des Rückstandes gab 7.0 g blaßgelbes Öl, Sdp. 100–120°C/0.5 Torr. Dieses wurde durch Feindestillieren bei 0.075 Torr in die drei Komponenten getrennt:

1) *exo-6-Acetyltricyclo[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]non-8-en-exo-7-carbonsäure-methylester* (durch Methanolyse aus **11** entstanden): Sdp. 64–78°C/0.075 Torr. GC (Säule: PPG Glas, 40 m, 135°C; 0.8 at  $H_2$ ; Einspritzblock 200°C): Ret.-Zeit 21.7 min. —  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 0.0 (m, 1H), 0.15 (m, 1H), 0.6 (m, 1H), 0.9 (m, 1H), 1.9 (s,  $COCH_3$ ), 2.85 (m, 1H), 3.05 (m, 1H), 3.5 (d,  $J$  = 8 Hz, 1H), 3.65 (dd,  $J$  = 8, 5 Hz, 1H), 5.6 (m, 2H).

*Dinitrophenylhydrazon*: Schmp. 155–157°C (aus Ethanol). – MS (70 eV):  $m/z$  = 400 ( $M^+$ ), 369 ( $M^+ - OCH_3$ ), 341 ( $M^+ - CO_2CH_3$ ), 308 ( $M^+ - C_7H_8$ ).

$C_{19}H_{20}N_4O_6$  (400.4) Ber. C 56.99 H 5.04 N 13.99 Gef. C 57.00 H 4.98 N 13.96

2) IE<sup>2</sup>: Sdp. 78.5°C/0.075 Torr, GC (wie zuvor); Ret.-Zeit 33.2 min.

3) *Tricyclo[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]non-8-en-endo-6,endo-7-dicarbonsäure-dimethylester* (IIE): Sdp. 81°C/0.075 Torr, Schmp. 32–35°C. GC (wie zuvor); Ret.-Zeit 27.8 min. – IR (Benzol): 3010, 2950, 1740, <1500  $cm^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR: siehe theoret. Teil. – MS: Übereinstimmend mit dem von IE.

$C_{13}H_{16}O_4$  (236.3) Ber. C 66.08 H 6.83 Gef. C 66.20 H 6.79

IIE wird auch aus **3n** durch Lösen in Methanol mit katalytischen Mengen konz. Schwefelsäure, 1 h Erwärmen unter Rückfluß, Verteilen zwischen Wasser und Ether und Eindampfen der mit  $NaHCO_3$ -Lösung säurefrei gewaschenen und über  $MgSO_4$  getrockneten Etherphase erhalten.

*Iodoformreaktion mit 11*: Zu einer Lösung von 100 mg (5.22 mmol) **11** in 5 ml Dioxan und 1 ml 10proz. Natronlauge wurde tropfenweise wäßrige Iod/Kaliumiodid-Lösung gegeben, bis die braune Farbe auch nach 2 min Erwärmen auf 60°C bestehen blieb. Es wurde mit etwas Natronlauge entfärbt, auf 10°C abgekühlt und mit Wasser verdünnt, worauf Iodoform (Schmp. 119°C) auskristallisierte. Absaugen, Waschen der wäßrigen Phase mit Ether, Ansäuern mit Salzsäure, Ausethern, Waschen der Etherschicht mit wäßriger Natriumthiosulfatlösung bis zur Entfärbung, Trocknen und Eindampfen gab IS, identisch mit einem aus **3x** durch Hydrolyse hergestellten<sup>2)</sup> Präparat.

*2,7-Dioxapentacyclo[6.5.0.0<sup>4,12</sup>.0<sup>5,9</sup>.0<sup>10,12</sup>]tridecan-3,6-dion (12)*: 2.00 g (9.62 mmol) Dicarbonsäure IS, erhalten aus **3x** durch Hydrolyse<sup>2)</sup>, und 2.10 g (4.7 mmol) Bleitetraacetat erhitzte man in 20 ml Acetonitril/Eisessig (1:1) 90 min unter Rühren und Rückfluß. Nach Abkühlen wurden die ausgeschiedenen farblosen Kristalle abgesaugt. 0.50 g (25%), Schmp. 318–320°C. – IR (KBr): 3100, 3000, 2970, 1825, 1800, 1780, <1500  $cm^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR ( $(C(OD)_2(CF_3)_2)$ ):  $\delta$  = –0.35 (dt,  $J$  = 7, 3.2, 3.2 Hz, 1H), 0.43 (q,  $J$  = 7 Hz; 1H), 0.88 (m, 2H), 2.56 (breites s, 2H), 2.72 (m, 2H), 4.12 (breites s, 2H).

$C_{11}H_{10}O_4$  (206.2) Ber. C 64.08 H 4.90 Gef. C 63.85 H 5.35

Die Substanz ist nach Schmp., Misch.-Schmp., DC, IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum identisch mit dem nach Alder und Jacobs<sup>2)</sup> aus **13** (R = H, X = Br) hergestellten Präparat.

*11-Brom-3-oxo-2-oxatetracyclo[4.4.1.0<sup>4,10</sup>.0<sup>7,9</sup>]undecan-5-carbonsäure (13, R = H, X = Br)*: Darstellung nach Alder und Jacobs<sup>2)</sup>. Schmp. 195°C (aus Dioxan/Wasser). – IR (KBr): 3420, 3120, 1755, 1720  $cm^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR ( $[D_8]$ Dioxan):  $\delta$  = 0.75 (dt,  $J$  = 9.5, 9.5, 7 Hz, 1H), 1.00–1.30 (m, 3H), 2.82 (m, 2H), 3.00 (dd,  $J$  = 6, 1.2 Hz, 1H), 3.15 (m, 1H), 4.62 (dd,  $J$  = 5, 1.2 Hz, 1H), 4.72 (dd,  $J$  = 3.5, 0.7 Hz, 1H), >5 (breit, Lage variabel,  $CO_2H$ ).

$C_{11}H_{11}BrO_4$  (287.1) Ber. C 46.02 H 3.86 Br 27.83 Gef. C 45.88 H 4.06 Br 27.90

*Methylester*: Durch Einwirken von überschüssigem Diazomethan (bleibende Gelbfärbung) in Ether/Tetrahydrofuran (1:1) und Eindampfen. Schmp. 115–117°C (aus Methanol). – IR (KBr): 1775, 1735  $cm^{-1}$ . – MS (70 eV):  $m/z$  = 302 und 300 1:1,  $M^+$ .

$C_{12}H_{13}BrO_4$  (301.2) Ber. C 47.86 H 4.35 Br 26.54 Gef. C 47.57 H 4.88 Br 26.53

*Reduktion von 13* (R = H, X = Br) mit Zink: Eine Mischung aus 2.0 g (6.7 mmol) **13** (R = H, X = Br), 2.0 g (30.8 mmol) Zinkstaub und 25 ml Eisessig wurde 3 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend 1 h auf 100°C erhitzt. Absaugen des Feststoffes und Eindampfen

des Filtrats bei 11 Torr gab einen farblosen Kristallbrei, der in wenig Ether gelöst wurde. Bei  $-70^{\circ}\text{C}$  Abscheidung von Kristallen, die in der Kälte abgesaugt wurden. Identität in Schmp., Misch.-Schmp., IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren mit **3x**. 0.90 g, nach Einengen der Mutterlauge weitere 0.16 g (80%).

*11-Iod-3-oxo-2-oxatetracyclo[4.4.1.0<sup>4,10</sup>.0<sup>7,9</sup>]undecan-5-carbonsäure-methylester (13, R = CH<sub>3</sub>, X = I):* Durch Erwärmen von Silberperchlorat-Monohydrat in Benzol unter Rückfluß unter Verwendung eines Wasserabscheiders bis zum Aufhören der Wasserabscheidung und Versetzen der kalten Lösung mit Pentan gewann man wasserfreies Silberperchlorat, das abgesaugt und 20 h bei Raumtemp. und 0.1 Torr getrocknet wurde. Zu einer Aufschlammung von 2.10 g (10.1 mmol) so vorbereitetem Silberperchlorat in der Lösung von 2.10 g (10.1 mmol) Dicarbonsäure IS (durch Hydrolyse von **3x** erhalten<sup>2)</sup>) in 50 ml wasserfreiem Dioxan tropfte man unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß langsam eine Lösung von Iod in wasserfreiem Dioxan, bis die braune Farbe des Iods eben bestehen blieb. Nach 1 h Rühren wurde filtriert, mit 0.40 g Magnesiumoxid einige min geschüttelt, mit etherischer Diazomethanolösung im Überschuß versetzt und 1 h stehengelassen. Der Eindampfrückstand gab nach Chromatographie an 100 g Florisil mit Benzol 400 mg farblose Kristalle. Schmp.  $140-141^{\circ}\text{C}$  (aus Methanol). — IR (KBr): 1775, 1735  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H}$ -NMR ([D<sub>8</sub>]Dioxan):  $\delta$  = 0.50 (m, 2H), 0.84 (m, 1H), 1.14 (m, 1H), 2.80 (m, 1H), 2.95–3.15 (m, 3H), 3.70 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.15 (m, 1H), 4.57 (m, 1H). — MS (70 eV):  $m/z$  = 348 (M<sup>+</sup>).

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>IO<sub>4</sub> (348.2) Ber. C 41.40 H 3.76 I 36.45 O 18.38

Gef. C 41.35 H 3.81 I 36.48 O 18.45

*10-Methyl-3-oxo-2-oxatricyclo[4.3.1.0<sup>4,9</sup>]dec-7-en-5-carbonsäure-methylester (14):* 3.5 g (14.8 mmol) IIE wurden in 20 ml wasserfreier Ameisensäure und 0.2 mol konz. Schwefelsäure 2 h auf  $95^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Einengen bis auf ca. 5 ml, Zugabe von Wasser und Anreiben gab farblose Kristalle, 2.2 g (70%), Schmp.  $117-119^{\circ}\text{C}$  (aus Wasser). — IR (KBr): 3000, 1790, 1750, <1500  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.82 (d,  $J$  = 7 Hz, CH<sub>3</sub>), 2.55 (m, 3H), 2.80 (m, 1H), 3.55 (m, 1H), 3.64 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.02 (d,  $J$  = 5 Hz, 1H), 6.04 (ddd,  $J$  = 8.2, 6.7, 1.5 Hz, 1H), 6.55 (ddd,  $J$  = 8.2, 6.4, 1.4 Hz, 1H). — MS (70 eV):  $m/z$  = 222 (M<sup>+</sup>).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (222.3) Ber. C 64.86 H 6.35 Gef. C 64.84 H 6.27

*Tricyclo[6.2.2.0<sup>2,7</sup>]dodeca-2,4,6,11-tetraen-9,exo-10- und -endo-9,endo-10-dicarbonsäure-dimethylester (18 bzw. 20):* Darstellung nach Lit.<sup>18)</sup> mit folgenden Abwandlungen: Gewinnung des Rohsäuregemisches durch Extraktion des Reaktionsansatzes mit überschüss. wäbr. Natronlauge, Ansäuern, Extraktion des wäbr. Extrakts mit Ether und Eindampfen der Etherlösung, zuletzt bei  $100^{\circ}\text{C}$  und 0.1 Torr. Iodlactonisierung des Rohsäuregemisches in bloß einem Viertel bis Drittel des dort angegebenen Wasservolumens durch Zugabe von Iod nach und nach bis zur bleibenden Braunfärbung der Lösung; Eiskühlung der Lösung vor Absaugen des Natriumsalzes der Iodlactoncarbonsäure. Aus dem Natriumsalz nach Lit.<sup>18)</sup> der Ester **18**, Schmp.  $72-73^{\circ}\text{C}$  (Lit.<sup>18)</sup>  $71.5-72^{\circ}\text{C}$ ). —  $^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.02 (AA'-Teil eines AA'XX'-Systems,  $J_{\text{AX}} = 2$ ,  $J_{\text{AX}} = 0$  Hz), 3.66 (s, 2 CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.22 (m, 2H), 6.67 (AA'-Teil eines AA'XX'-Systems,  $J_{\text{AA}} = 8$ ,  $J_{\text{XX}} = 0$ ,  $J_{\text{AX}} = 6$ ,  $J_{\text{AX}} = 1.5$  Hz), 7.1–7.3 (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-System). — Die Mutterlauge des Natriumsalzes wurde mit Salzsäure angesäuert, ausgeethert, die Etherschicht mit wäßriger Natriumthiosulfatlösung farblos gewaschen, ihr Eindampfrückstand in Methanol unter Zusatz von einigen Tropfen konz. Schwefelsäure gelöst und über Nacht unter Rückfluß erwärmt. Einengen, Verteilen zwischen Ether und Wasser, Entsäuern der Etherschicht mit wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung und Eindampfen gab einen festen Rückstand, der mit wenig kaltem Ether gewaschen wurde. Man kristallisierte durch Lösen in siedendem Ether und Abkühlen auf  $-70^{\circ}\text{C}$  um, um **20** von beige-gemengtem Methylester der Iodlactoncarbonsäure, Schmp.  $164^{\circ}\text{C}$ , abzutrennen. Hierbei ließ

sich letzterer am besten nach gezieltem Animpfen durch Kristallisieren entfernen. Man erhielt **20** als farblose Kristalle, Schmp. 112.5–113.5°C. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.11, 3.46, 4.21, 6.64, 7.1–7.3 (Aufspaltungen wie bei **18** in der gleichen Reihenfolge).

Stehenlassen von **18** oder von **20** mit Natriummethylat in Methanol über Nacht, Verteilen zwischen Wasser und Ether und Eindampfen der Etherschicht gab **19**. Flüssig. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.12 (m, 1H), 3.22 (m, 1H), 3.50 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.67 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.32 (m, 2H), 6.47 (m, 1H), 6.57 (m, 1H), 7.0–7.2 (m, 4H).

8,9-Benzotricyclo[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]non-8-en-endo-6,endo-7-dicarbonsäure-dimethylester = Tetracyclo[6.3.2.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,11</sup>]trideca-2,4,6-trien-anti-12,anti-13-dicarbonsäure-dimethylester (**21**): 17 g Zinkpulver, 2.58 g CuCl (Merck) und ein Kriställchen Iod wurden in 40 ml absol. Ether 0.5 h unter Argon, Rühren und Rückfluß erwärmt, dann 1.00 g (3.86 mmol) **18** und 10.5 ml Diiodmethan (Merck) zugefügt und das Rühren und Erwärmen unter Argon über Nacht fortgesetzt. Nach Filtrieren, Waschen des Filtrats mit 2 N HCl und hernach mit Wasser, Trocknen und Eindampfen verblieben 1.14 g gelbliche Flüssigkeit, die nach <sup>1</sup>H-NMR und DC außer **18** und **21** keine größeren weiteren organischen Anteile enthielt. Nach Abtrennen anorganischer Bestandteile durch Lösen in heißem Pentan, Filtrieren und Eindampfen wurde an 100 g Kieselgel (0.063 mm) mit Chloroform chromatographiert, wobei 230 mg einer Fraktion gewonnen wurden, die dem dritten Fleck im DC (Kieselgel, Chloroform) entsprach. Diese schied erst nach Tagen aus ihrer Lösung in Pentan bei –23°C 200 mg Kristalle vom Schmp. 82–98°C ab, die nach Abpressen auf Ton, Lösen im Minimum Ether, Zufügen von Pentan und Anreiben sofort 60 mg reines **21** in Form farbloser Kristalle gaben, Schmp. 101–101.5°C. — IR (KBr): 2995, 2940, 1727, <1500 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR: siehe theoret. Teil. — MS (70 eV): m/z = 286 (M<sup>+</sup>), 255 (M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub>), 226 (M<sup>+</sup> – H, – CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 167 (M<sup>+</sup> – H, – 2 CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 142 (Hauptpeak, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>CCH=CHCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (286.3) Ber. C 71.31 H 6.34 Gef. C 71.18 H 6.45

8,9-Benzotricyclo[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]non-8-en-exo-6,exo-7-dicarbonsäure-dimethylester = Tetracyclo[6.3.2.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,11</sup>]trideca-2,4,6-trien-syn-12,syn-13-dicarbonsäure-dimethylester (**22**)

a) Völlig gleichartig der vorstehenden Darstellung von **21** aus 1.00 g (3.86 mmol) **20**. **22** erwies sich wie **21** in nicht völlig reinem Zustand als sehr kristallisationsträge. Schmp. 119–121.5°C. — IR (KBr): 2995, 2935, 1720, <1500 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR: siehe theoret. Teil. — MS: gleicht dem von **21**.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (286.3) Ber. C 71.31 H 6.34 Gef. C 71.10 H 6.54

b) Erwärmen von 300 mg (1.25 mmol) **7x** in 10 ml Methanol mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure 1 h unter Rückfluß, Verteilen zwischen Wasser und Ether, Entsäuern der Etherphase mit wäßriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, Trocknen und Eindampfen gab eine farblose Kristallmasse, die aus Ether bei –70°C umkristallisiert wurde. 200 mg (56%), Schmp. 119–122°C.

3,3-Dicyan-8,9-benzotricyclo[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]non-8-en-exo-6,exo-7-dicarbonsäureanhydrid = 10,10-Dicyantetracyclo[6.3.2.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,11</sup>]trideca-2,4,6-trien-syn-12,syn-13-dicarbonsäureanhydrid (**25**): Die Lösung von 60 mg (0.31 mmol) 7H-Benzocyclohepten-7,7-dicarbonitril (**23**)<sup>32</sup> und 120 mg (1.22 mmol) Maleinsäureanhydrid (**2**) in 0.5 ml Benzol erwärmte man im zugeschmolzenen Rohr 24 h auf 100°C. Nach Anreiben in der Kälte fielen farblose Oktaeder aus, die abgesaugt wurden. 50 mg (55%), Schmp. 350–355°C (Zers.). — IR (KBr): 3060, 2970, 2950, 2240, 1855, 1770, <1600 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR: siehe theoret. Teil.

C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (290.3) Ber. C 70.34 H 3.47 N 9.65

Gef. C 70.30 H 3.31 N 9.62 Molmasse 290 (MS)

3,3-Dicyan-8,9-benzotricyclo[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]non-8-en-exo-6,exo-7-dicarbonsäure-dimethylester = 10,10-Dicyantetracyclo[6.3.2.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,11</sup>]trideca-2,4,6-trien-syn-12,syn-13-dicarbonsäure-dimethylester: Aus **25** durch Lösen in wäßriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung unter Erwärmen, Ansäuern mit verd. Salzsäure, Extraktion mit Chloroform, Lösen des farblosen, kristallisierten Eindampfrückstandes der Chloroformschicht in Tetrahydrofuran, Versetzen mit etherischer Diazomethanolösung bis zur bleibenden Gelbfärbung, Einengen, Absaugen der ausgefallenen Kristalle und Umkristallisieren aus Benzol. Schmp. 128–130°C. — <sup>1</sup>H-NMR: siehe theoret. Teil.

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (336.3) Ber. C 67.85 H 4.80 N 8.33 Gef. C 67.98 H 4.65 N 8.29

#### Kinetische Experimente zur Bildung von **3x**, **7x**, **7n**, **25** und **10**:

**Allgemeines:** Unter Verwendung von frisch sublimiertem **2** wurden gewogene Mengen der Reaktanten mit CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> (Merck) bei 20°C auf ein bestimmtes Volumen Lösung aufgefüllt. <sup>1</sup>H-NMR-Röhrchen wurden unter Feuchtigkeitsausschluß mit Lösung befüllt und abgeschmolzen. Nach Aufnahme des 270 (**7x**, **7n**) bzw. 80- (übrige) MHz-<sup>1</sup>H-Spektrums beließ man jedes Röhrchen untergetaucht in einem thermostatisierten Ölbad (Temperaturkonstanz ±1°C). Nach bestimmten Zeitintervallen (20 min bis mehrere h) wurde die thermische Behandlung jeweils unterbrochen und das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aufgenommen. Die Integrale der Absorptionen von Reaktanten und Produkten ließen sich, mit Ausnahme des Singulets von **2**, gut und genau reproduzierbar vermessen. Eine durch die FT-Methode bedingte geringfügige monotone Abhängigkeit der Integrale vom δ-Wert war bei Reaktanten und Produkten gleich und somit leicht korrigierbar. Die Abnahme von [**2**] wurde gleich der Zunahme von [Produkte] gesetzt. Für jedes Dien führte man so pro untersuchter Temperatur zu verschiedenen Zeitpunkten insgesamt *n* Bestimmungen von *k* aus (*n* siehe Tab. 2), aus denen der durchschnittliche *k*-Wert einschließlich Standardabweichung berechnet wurde. Aus den  $\sum n_T$ -Bestimmungen (z. B. 28 für **3x**) bei allen untersuchten Temperaturen erhielt man durch lineare Regression die Aktivierungsparameter und ihre Vertrauensgrenzen.

**Bildung von 3x:** Ausgangskonzentrationen 0.25 M sowohl an **1** wie an **2**. Verfolgung der Reaktion bis 50–55% Umsatz.

Zuvor war in einer besonderen Versuchsserie, in der bei 77°C [**2**] zwischen 0.3 und 2.3 M variiert wurde, das Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung, d. h. 1. Ordnung bezüglich [**2**], sichergestellt worden. Eine Auftragung von  $-[\mathbf{1}]/[\mathbf{1}]$  gegen  $1/[\mathbf{2}]^{10}$  ergab die Regressionsgerade  $-10^{-2} \cdot [\mathbf{1}]/[\mathbf{1}] = -3 \pm 13 + (143 \pm 9)/[\mathbf{2}]$  (Vertrauensgrenzen für *P* = 0.9; 35 Meßpunkte; *r*<sup>2</sup> = 0.955). Für die bimolekulare Reaktionskonstante *k* ≡  $-[\mathbf{1}][\mathbf{1}]^{-1}[\mathbf{2}]^{-1}$  ergibt sich daraus  $10^{-2}/k = 143 \pm 9 + (0 \div 10)[\mathbf{2}]$ , mithin eine höchstens geringfügige Abhängigkeit der *k*-Werte von [**2**]. Eine direkte Bestimmung von *k* aus den 35 Meßpunkten ergab für 77°C  $k = (7.39 \pm 1.26) \cdot 10^{-5} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (Standardabweichung). Da sie aus einer früheren Meßserie stammen, wurden diese Daten jedoch nicht in Tab. 2 und in die Bestimmung der Aktivierungsparameter aufgenommen.

**Bildung von 7x und 7n:** Ausgangskonzentrationen an **2** bei jeder untersuchten Temperatur jeweils 1.0 und 2.0 M, bei 131°C außerdem 0.21 und 0.51 M; an **5** stets 2.0 M. Pro untersuchter Ausgangskonzentration an **2** bei gegebener Temperatur jeweils zwei NMR-Röhrchen. Verfolgung der Reaktion bis zu einem Gesamtumsatz an **5** von 15–65%, meist ca. 40%. Dieser Gesamtumsatz führte außer zu dem unter den lösungsmittelfreien präparativen Bedingungen entstehenden Produktgemisch P, das sich u. a. durch Signalgruppen im Bereich δ = 2–4 zu erkennen gibt, zu **9**. Die <sup>1</sup>H-NMR-Signale von **9** waren so wie die von **5** isoliert. **9** führte mit **2** weiter zu **10**, dessen Signale mit denen von P überlappen und das daher im folgenden diesem zugerechnet wird. Zu Beginn der Umsetzung überwog der Zuwachs an **9** und wurde

im weiteren Verlauf durch die Bildung von **7x** überholt. **7x** und **7n**, deren Dreiringsignale völlig isoliert bei hohem Feld erschienen, waren vergleichsweise nur unbedeutende Nebenprodukte. Zur kinetischen Auswertung mußte die durchschnittliche Anzahl  $j$  der im Bereich  $\delta = 2-4$  absorbierenden Protonen pro umgesetzten Molekül **5** im **P** bekannt sein.  $j$  konnte von 3 (Dimere von **5** bzw. **9**) über 4 (En-Addukte von **2** an **5** bzw. **9**) bis 6 (**10**) variieren. Die errechneten  $k$ -Werte erwiesen sich zu Reaktionsbeginn als insensitiv gegenüber dem angenommenen  $j$ -Wert und zeigten dann einen nur schwach ansteigenden bzw. abfallenden systematischen Trend mit fortschreitender Reaktion, wenn  $j$  wesentlich zu hoch ( $\infty$ ) bzw. zu niedrig (2) angenommen wurde. Als optimaler Wert wurde  $j = 4$  verwendet. Die Konzentration  $[2]$  zu einem bestimmten Zeitpunkt wurde aus den zu allen früheren Zeitpunkten gemessenen Konzentrationen  $[9]$  und aus den Arrheniusparametern für die Bildung von **10** davon ausgehend berechnet, daß die Bildung von **10** der Hauptreaktionsweg von **2** sein sollte. Zur Berechnung eines  $k$ -Wertes zum  $m$ -ten Zeitpunkt wurden die an den  $m$  Zeitpunkten im selben Röhrchen gemessenen Konzentrationen  $[5]$  und  $[9]$  zeitlich linear interpoliert. Die zur Berechnung von  $k$  für **7x** verwendete Gleichung ergab sich somit zu  $k_m = A_m C_m^{-1} F^{-1}$  mit  $A_m = [7x]_m/B_m$ ,  $B_m = [5]_m + [9]_m + [P]_m + [7]_m$ , wobei  $[P]$  unter Verwendung von  $j = 4$  bestimmt wurde,  $C_m = \sum_m [(D_m + D_{m-1})[2]_m \Delta t_m / 2]$ ,  $D_m = [5]_m/B_m$ ,  $[2]_m = [2]_0 - k_{10}[5]_0 \sum_m ([2]_{m-1} \Delta t_{m-1} [9]_{m-1}/B_{m-1})$ ,  $\Delta t_m = t_m - t_{m-1}$ ,  $k_{10}$  = bimolekulare Reaktionskonstante für die Bildung von **10** (siehe Tab. 2), und  $F = d_7/d_{20}$ , das Verhältnis der Dichten der Reaktionslösung bei Reaktions- bzw. Raumtemperatur. Die Verhältnisse  $A_m$  und  $D_m$  ließen sich als Verhältnisse der korrigierten (s.o.)  $^1\text{H-NMR}$ -Integrale bestimmen.

Die 2. Ordnung der Bildung von **7x**, d.h. die 1. Ordnung in Bezug auf **2**, folgt aus der Unabhängigkeit der so erhaltenen  $k$ -Werte,  $k \equiv [7x][5]^{-1}[2]^{-1}$ , von der gewählten Ausgangskonzentration  $[2]_0$ , siehe Tab. 5.

Tab. 5. Reaktionskonstanten  $k \equiv [7x][5]^{-1}[2]^{-1}$  in Abhängigkeit von  $[2]_0 \pm$  Standardabweichungen.  $n$  = Anzahl der Bestimmungen

$[2]_0$	$T/^{\circ}\text{C} = 90.1$ $n$	$10^8 k$	$n$	$111.5$ $10^7 k$	$n$	$131$ $10^6 k$	$n$	$152.7$ $10^6 k$
2.0	12	$7.35 \pm 0.62$	12	$3.35 \pm 0.4$	12	$1.17 \pm 0.04$	10	$3.24 \pm 0.34$
1.0	8	$6.86 \pm 0.37$	11	$3.21 \pm 0.36$	15	$1.16 \pm 0.09$	10	$3.69 \pm 0.29$
0.51					11	$0.97 \pm 0.07$		
0.21					8	$0.92 \pm 0.07$		

Das Verhältnis  $[7x]/[7n]$  bestimmte man aus den Integralen der entsprechenden Hochfeldsignale in den am weitesten umgesetzten Proben. Um auch die Integrale von **7n** genau zu erhalten, war hierbei entsprechend längere (16 h) Spektrenakkumulation nötig.

**Bildung von 25:** **2** wurde stets in starkem Überschuß über **23** eingesetzt. Bei  $91^{\circ}\text{C}$  Verwendung dreier Proben mit unterschiedlichem  $[2]$ :  $[2] = 0.4$ , 6 Meßpunkte bis 53% Umsatz von **23**;  $[2] = 1.1$ , 6 Meßpunkte bis 76% Umsatz von **23**;  $[2] = 1.7$ , 5 Meßpunkte bis 93% Umsatz von **23**. Unter Annahme einer Reaktionsordnung von 1 bezüglich **2** ergaben die drei Proben innerhalb der Meßgenauigkeit die gleiche bimolekulare Reaktionskonstante von  $(7.40 \pm 0.63) \cdot 10^{-6} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Bei  $81$  und  $101^{\circ}\text{C}$  jeweils eine Probe.

**Bildung von 10:** Ausgangskonzentrationen  $0.5 \text{ M}$  sowohl an **9** wie an **2**. Verfolgung der Reaktion bis 40–60% Umsatz. Im Unterschied zu „Allgemeines“ wurde jede der  $n$  Bestim-

mungen ( $n$  siehe Tab. 2) an einer eigenen Probe der Reaktionslösung durch Vermessen nach drei bestimmten Reaktionsdauern bei 100 MHz (CW-Gerät Varian HA 100) und Mitteln der daraus erhaltenen drei Werte für die bimolekulare Reaktionskonstante vorgenommen. Man beobachtete nur statistische, keine trendmäßigen Schwankungen innerhalb der jeweiligen drei Werte.

**Gaschromatographische Bestimmung der Produktverhältnisse  $[3x]/[3n]$  und  $[3x]/[8]$ :** Je drei Lösungen, je 0.25 M an **1** und **2** in Nitromethan, wurden bei 45, 76, 90.1 bzw. 110°C belassen und nach 2, 4 und 7 d bei 45°C, 8, 24 und 36 h bei 76°C, 2, 6 und 10 h bei 90.1°C, und 2, 3 und 4 h bei 110°C Proben entnommen und gaschromatographisch analysiert. Bedingungen: 43 m Kapillarsäule OV-1701, programmiert von 50–250°C mit 5/min, Einspritzblock 220°C, FID-Detektor 270°C, 0.8 at  $H_2$ . 0.5  $\mu$ l Probelösung wurden injiziert. **3n** erschien nach 25.8, **8** nach 26.0 und **3x** nach 27.6 min. Der Gewichts/Flächen-Faktor von **3x**, bezogen auf *n*-Hexadecan gleichbleibender Konzentration, erwies sich über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich von **3x** von 0.01–0.5 M als konstant. Die Gewichts/Flächen-Faktoren von **3x**, **3n** und **8** wurden als gleich angenommen. Die beobachteten Produktverhältnisse änderten sich bei Variation der injizierten Lösungsmenge von 0.1–5  $\mu$ l nicht. Die bei 110°C in *o*-Xylol statt Nitromethan beobachteten Produktverhältnisse ( $[3x]/[3n] = 8.44 \pm 0.08$  und  $[3x]/[8] = 153 \pm 4$ ) stimmen mit den Angaben der Literatur<sup>3)</sup> überein.

**Kinetik der Reaktion von Naphthalin mit Maleinsäureanhydrid:** 40 g (0.31 mol) Naphthalin, versetzt mit 2.0 g 9,10-Dihydroanthracen (als GC-Standard), und 60 g (0.61 mol) **2** wurden getrennt im Ölbad auf 100°C vorgewärmt und danach zu einer homogenen Flüssigkeit vermischt, wobei eine Abkühlung auf ca. 60°C eintrat. Das Gemisch wurde im Ölbad im geschlossenen Kolben weitergerührt, wobei seine Temperatur nach ca. 25 min wieder 100°C erreicht hatte. Die Dichte des Gemisches bei 100°C betrug 1.145 g/ml. Nach 1 min, 0.25, 0.5, 1, 2, 4, 8, 15 und 24 h wurden je zwei Proben von 0.5 ml entnommen. Jede Probe wurde 24 h mit 10 ml Methanol und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure unter Rückfluß erwärmt und nach Abziehen des Methanols i. Vak. der Rückstand zwischen Ether und wäßriger  $NaHCO_3$ -Lösung verteilt. In den Etherlösungen wurden die Gewichtsverhältnisse von **18** und **20** zu 9,10-Dihydroanthracen mittels GC bestimmt (Säule: 20 m OV-1, 60–260°C programmiert mit 6°C/min, Einspritzblock: 200°C, FID-Detektor: 300°C, 0.6 at  $H_2$ , 0.1  $\mu$ l Probe, 9,10-Dihydroanthracen erscheint 12.1 min, **20** 16.2 min, **18** 17.5 min nach Start.

Tab. 6. Werte für  $10^5 [C]/([Naphthalin][2] + [C])$  für  $C = n$  („endo“-Addukt von Naphthalin an **2**) und  $C = x$  („exo“-Addukt von Naphthalin an **2**) in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer  $t$

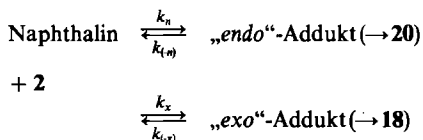
$10^{-2} t \cdot s^{-1}$	$n$		$x$	
0.6	0	0	0	0
9	2.886,	2.776	3.130,	3.783
18	14.11,	13.68	15.12,	14.01
36	39.38,	35.5	39.88,	38.42
72	85.46,	83.35	86.21,	85
144	166,	158.4	187.7,	161.8
288	281.8,	269.8	293.5,	279.3
540	320.7,	349.3	336.6,	365.8
864	409.2,	393	449.6,	435.8

Gewichts/Flächen-Faktor von **18** und **20** relativ zu 9,10-Dihydroanthracen  $1.51 \pm 0.04$ ). **19** war nicht enthalten.

Da die Halbveresterung der beiden Addukte mit Methanol unter den genannten Bedingungen nach Ausweis des  $^1\text{H-NMR}$  einer i. Vak. eingedampften Probe nach 30 min abgeschlossen war, fällt die Rückspaltung der Addukte (s. u.) unter den Veresterungsbedingungen nicht ins Gewicht. **18** und **20** sind unter den Veresterungs- und GC-Bedingungen völlig stabil.

Die so bestimmten Konzentrationen  $[\text{C}]$  von „endo“- bzw. „exo“-Addukt im Reaktionsgemisch der Cycloaddition als Funktion der Zeit sind in Tab. 6 in der Form  $[\text{C}]/([\text{Naphthalin}][\text{2}] + [\text{C}])$  wiedergegeben.

Diese Form geht in das Geschwindigkeitsgesetz für reversible Reaktionen erster Ordnung ein, das im vorliegenden Fall eines Gleichgewichts, welches weit auf Seite der Ausgangskomponenten liegt, eine völlig ausreichende Näherung darstellt, wenn man für die „Konzentration des Ausgangsstoffes“ den Ausdruck  $[\text{Naphthalin}][\text{2}]$  einsetzt. Die diesem Geschwindigkeitsgesetz entsprechende theoretische Umsatzkurve für das System



wurde an die Werte der Tab. 6 (ohne die bei  $10^{-2} t = 0.6$ ) durch numerische Variation von  $k_n$  und  $k_{(-n)}$  bzw. von  $k_x$  und  $k_{(-x)}$  und des „effektiven 0-Punkts“ der Reaktionszeit angepaßt. (Letzterer trägt der beträchtlichen Abkühlung des Reaktionsguts unter  $100^\circ\text{C}$  beim Vermischen und seiner endlichen Wiederaufheizperiode auf  $100^\circ\text{C}$  approximativ Rechnung. Wir danken Herrn Dr. F. Mark für die Durchführung der Variation an der Rechenanlage des Instituts.) Daraus ergaben sich diese Reaktionskonstanten für  $100^\circ\text{C}$  zu

$$\begin{aligned} k_n &= (1.52 \pm 0.26) \cdot 10^{-7} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}; & k_{(-n)} &= (3.70 \pm 0.46) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \\ k_x &= (1.51 \pm 0.35) \cdot 10^{-7} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}; & k_{(-x)} &= (3.29 \pm 0.55) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \\ k_x/k_n &= (1.07 \pm 0.18) \end{aligned}$$

(Vertrauensgrenzen für  $P = 0.9$ ). Als „effektiver 0-Punkt“ der Reaktionszeit wurden  $770 \pm 400$  s nach Beginn der Vermischung gefunden. Nach Weglassen der Meßpunkte nicht nur bei  $10^{-2} t = 0.6$ , sondern auch bei  $10^{-2} t = 9$  und  $18$  ergab die Variation praktisch unveränderte Werte mit etwas größerem Fehlerbereich. Genauigkeitsbestimmend war somit das Verfahren der Konzentrationsbestimmung der Addukte und nicht so sehr die Abkühlung zu Beginn und die mit dem „effektiven 0-Punkt“ eingeführte Näherung.

#### CAS-Registry-Nummern

**2:** 108-31-6 / **3n:** 7131-63-7 / **3x:** 944-41-2 / **5:** 264-09-5 / **7n:** 100484-60-4 / **7x:** 100431-11-6 / **9:** 264-08-4 / **10:** 100431-12-9 / **11:** 100431-13-8 / **11** (Methanolyseprodukt): 100484-57-9 / **11** (Methanolyseprodukt, DNP-Hydrazon): 100431-14-9 / **12:** 100569-40-2 / **13:** (R = H, X = Br): 5826-19-7 / **13** (R = Me, X = Br): 10375-79-8 / **13** (R = Me, X = I): 100431-15-0 / **14:** 100431-16-1 / **18:** 100484-58-0 / **19:** 36439-75-5 / **20:** 41791-20-2 / **21:** 100431-17-2 / **22:** 100484-59-1 / **23:** 3748-94-5 / **25:** 100431-18-3 / **25** (Dimethylester): 100431-19-4 / **FS:** 100484-56-8 / **FS** (Säurechlorid): 36528-60-6 / **IE:** 100484-61-5 / **IS:** 52746-60-8 / **II:** 956-36-5 /  $\text{CH}_2\text{I}_2$ : 75-11-6 / Naphthalin: 91-20-3

- <sup>1)</sup> G. Sprintschnik, Dissertation, Univ. Wien 1975.
- <sup>2)</sup> K. Alder und G. Jacobs, Chem. Ber. **86**, 1528 (1953).
- <sup>3)</sup> H. Ishitobi, H. Tanida, K. Tori und T. Tsuji, Bull. Chem. Soc. Jpn. **44**, 2993 (1971).
- <sup>4)</sup> Die Klassifizierung der Stereoisomeren als *endo*- und *exo*- folgt in dieser Arbeit den z. Zt. verbindlichen Regeln von Chemical Abstracts. Sie steht hier im Gegensatz zur herkömmlichen, die jenes Diels-Alder-Addukt als *endo* bezeichnet, welches die in der Addition neugebildete Doppelbindung und die ungesättigten Substituenten des Dienophilteils benachbart aufweist.
- <sup>5)</sup> G. Maier, Valenzisomerisierungen, S. 105–117, Verlag Chemie, Weinheim 1972.
- <sup>6)</sup> M. Balci, H. Fischer und H. Günther, Angew. Chem. **92**, 316 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 301 (1980), und dort zitierte Literatur; F. G. Klärner, S. Yaslak und M. Wette, Chem. Ber. **110**, 107 (1977); F. G. Klärner, Tetrahedron Lett. **1974**, 19; G. E. Hall und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. **93**, 2203 (1971); H. Günther, persönl. Mitteilung.
- <sup>7)</sup> J. A. Blair und C. J. Tate, J. Chem. Soc. C **1971**, 1592; R. Weiss und M. Lalande, J. Am. Chem. Soc. **82**, 3117 (1960).
- <sup>8)</sup> R. Huisgen und F. Mietzsch, Angew. Chem. **76**, 36 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 83 (1964).
- <sup>9)</sup> W. Spielmann, H. H. Fick, L. U. Meyer und A. de Meijere, Tetrahedron Lett. **1976**, 4057.
- <sup>10)</sup> R. Huisgen, Angew. Chem. **82**, 783 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 751 (1970).
- <sup>11)</sup> T. Tsuji, S. Teratake und H. Tanida, Bull. Chem. Soc. Jpn. **42**, 2033 (1969).
- <sup>12)</sup> E. Ciganek, J. Am. Chem. Soc. **87**, 652 (1965); **93**, 2207 (1971).
- <sup>13)</sup> G. Sprintschnik und J. Leitich, unveröffentlichte Ergebnisse.
- <sup>14)</sup> E. Koch, Tetrahedron **24**, 6295 (1968); R. D. Ashford und E. A. Ogryzlo, Can. J. Chem. **52**, 3544 (1974); B. M. Monroe, J. Am. Chem. Soc. **103**, 7253 (1981).
- <sup>15)</sup> W. Adam und M. Balci, J. Am. Chem. Soc. **101**, 7537 (1979).
- <sup>16)</sup> I. Heise und J. Leitich, Chem. Ber. **118**, 332 (1985).
- <sup>17)</sup> P. M. Warner und S. L. Lu, J. Am. Chem. Soc. **102**, 331 (1980).
- <sup>18)</sup> K. Takeda, K. Kitahonoki, M. Sugiura und Y. Takano, Chem. Ber. **95**, 2344 (1962).
- <sup>19)</sup> Aus Daten der Literatur<sup>20–22)</sup> läßt sich abschätzen, daß die Bildung von **3** über **A** bei 100°C um 8 ( $\pm$  ca. 3) Zehnerpotenzen schneller verlaufen sollte als die Bildung von **7** über **A**.
- <sup>20)</sup> S. W. Benson, Thermochemical Kinetics, 2. Aufl., John Wiley & Sons, New York 1976.
- <sup>21)</sup> R. Huisgen und H. Seidl, Tetrahedron Lett. **1964**, 3381; R. Huisgen, persönl. Mitteilung. Die Ordinatenbezeichnung in der Fig. dieser Arbeit muß richtig lauten:  $10^3 k_d$ . Wir danken Herrn Prof. Huisgen für diesen Hinweis.
- <sup>22)</sup> J. Sauer, D. Lang und A. Mielert, Angew. Chem. **74**, 352 (1962); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **1**, 268 (1962).
- <sup>23)</sup> R. Steinmetz, W. Hartmann und G. O. Schenck, Chem. Ber. **98**, 3854 (1965).
- <sup>24)</sup> G. O. Schenck, J. Kuhls und C. H. Krauch, Liebigs. Ann. Chem. **693**, 20 (1966); J. Kuhls, Dissertation, S. 14–18, Univ. Göttingen 1965.
- <sup>25)</sup> H. Stockmann, J. Org. Chem. **26**, 2025 (1961).
- <sup>26)</sup> M. B. Rubin, J. Am. Chem. Soc. **103**, 7791 (1981). Der von diesem Autor angenommene Schätzwert von 4 kcal/mol für die Energiedifferenz zwischen **4** und **1** ist durch eine experimentelle Bestimmung bestätigt<sup>17)</sup>.
- <sup>27)</sup> R. Huisgen und Mitarbb. haben Bestimmungen für **3x** ebenfalls ausgeführt (R. Huisgen, persönl. Mitteilung).
- <sup>28)</sup> **5**: 1.  $IP_v = 8.3$ , 2.  $IP_v = 8.6$  eV (P. Potzinger, persönl. Mitteilung). Barbaralan: 1.  $IP_v = 8.4$ , 2.  $IP_v = 8.8$  eV; R. Askani, R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung und H. Musso, Tetrahedron Lett. **1971**, 4461.
- <sup>29)</sup> R. Sustmann, Pure Appl. Chem. **40**, 569 (1974); J. Sauer und R. Sustmann, Angew. Chem. **92**, 773 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 779 (1980).
- <sup>30)</sup> A. D. Bain und D. C. Frost, Can. J. Chem. **51**, 1245 (1973).
- <sup>31)</sup> K. A. Burdett, F. L. Shenton, D. H. Yates und J. S. Swenton, Tetrahedron **30**, 2057 (1974).
- <sup>32)</sup> E. Ciganek, J. Am. Chem. Soc. **89**, 1454 (1967).

[54/83]