

# Die Raumtemperatur-Stabilisierung von Bicyclo[2.2.2]oct-1-en und Bicyclo[3.2.1]oct-1-en\*\*

Paul Roach und Ralf Warmuth\*

Professor Kendall N. Houk zum 60. Geburtstag gewidmet

Seit Julius Bredt die Regel formulierte, dass C-C-Doppelbindungen in Pinen- und Campher-Derivaten die Brückenkopfposition meiden,<sup>[1]</sup> hat sich die Erzeugung und Untersuchung von Anti-Bredt-Molekülen – Molekülen, die gegen diese Regel verstoßen – zu einem attraktiven und wichtigen Gebiet der Kohlenwasserstoffchemie entwickelt.<sup>[2]</sup> Anti-Bredt-Olefine lassen sich bezüglich ihrer olefinischen Spannungsenergie (OS)<sup>[3]</sup> in isolierbare ( $OS \leq 17 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), beobachtbare ( $17 \leq OS \leq 21 \text{ kcal mol}^{-1}$ )<sup>[4]</sup> und instabile Moleküle ( $OS \geq 21 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) unterteilen. Die Untersuchung instabiler Anti-Bredt-Moleküle, die sich an der Grenze zwischen Olefin und 1,2-Diradikal befinden, ist für die organische Strukturchemie besonders wichtig, aber auch mit großen Schwierigkeiten verbunden und nur unter Anwendung von voluminösen Schutzgruppen,<sup>[5]</sup> Matrix-Isolationstechniken oder ultraschnellen spektroskopischen Methoden möglich.<sup>[5b,6]</sup> Unser besonderes Interesse gilt drei potenziellen Ringerweiterungsprodukten des 1-Bicyclo[2.2.1]heptylcarbens **3**, den hochgespannten Brückenkopfolefinen Bicyclo[2.2.2]oct-1-en (**1**) sowie (*E*)- und (*Z*)-Bicyclo[3.2.1]oct-1-en ((*E*)-**2** und (*Z*)-**2**), deren OS 40.4, 42.2, bzw. 28.6 kcal mol<sup>-1</sup> beträgt.<sup>[3]</sup> (Schema 1). Die Ringerweiterung wurde vor 30 Jahren durch Wolf und Jones, Jr. als Methode zur Herstellung von Brückenkopfolefinen eingeführt.<sup>[7a]</sup> Pyrolyse oder Photolyse von Carbovorstufen führte jedoch nur zu **1**,<sup>[7]</sup> das sich sofort durch Retro-Diels-Alder-Reaktion in **4** umlagerte oder dimerisierte. Überraschenderweise sagten später durchgeführte Ab-initio-Rechnungen eine Insertion in die C<sub>2</sub>-Brücke unter Bildung von (*E*)-**2** voraus.<sup>[8]</sup> Der Grund für die unterschiedlichen Ergebnisse von Theorie und Experiment ist nicht vollständig bekannt, die Beteiligung von angeregten Carbovorstufen könnte eine Rolle spielen. Deshalb und wegen der Möglichkeit, drei hochgespannte Brückenkopf-

[\*] Dr. R. Warmuth

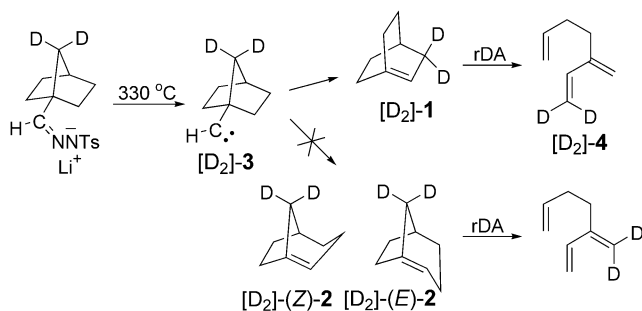
Department of Chemistry and Chemical Biology  
Rutgers, The State University of New Jersey  
Piscataway, NJ 08854-8087 (USA)  
Fax: (+1) 732-445-5312  
E-mail: warmuth@rutchem.rutgers.edu

P. Roach  
Department of Chemistry  
The Nottingham Trent University  
Nottingham, NG11 8NS (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde an der Kansas State University durchgeführt. Wir danken der National Science Foundation (Grant CHE-0075749) für finanzielle Unterstützung.

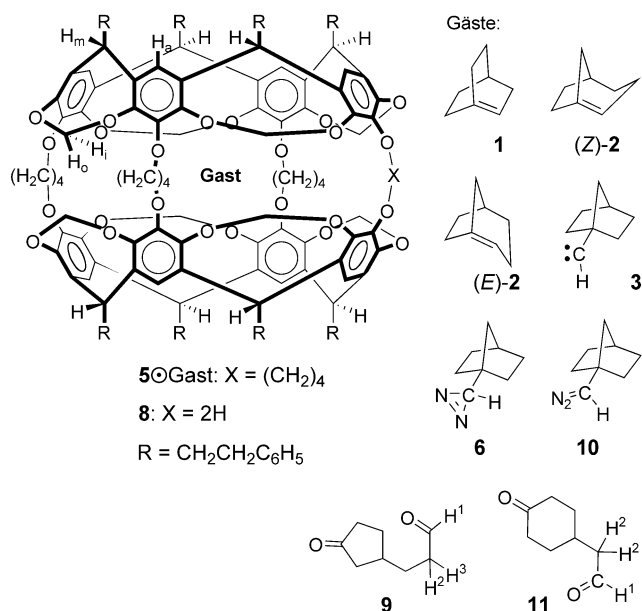


Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



**Scheme 1.** Die Carbenroute zu Bicyclo[2.2.2]oct-1-en (**1**).<sup>[7a]</sup>

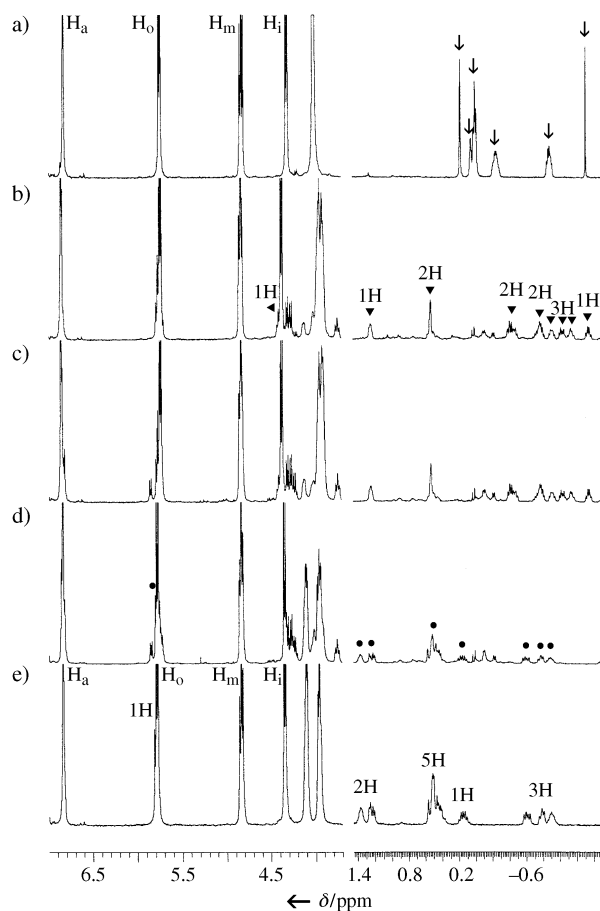
olefine aus einer Carbenstufe erhalten zu können, untersuchten wir die Chemie von **3** in einem Hemicarceranden. Hier berichten wir über die Raumtemperatur-Stabilisierung von **1** und (*Z*)-**2** im Inneren des Hemicarceranden **5** (Schema 2).<sup>[9–11]</sup>



**Scheme 2.** Komplexe des Hemicarceranden **5** mit Gastmolekülen.

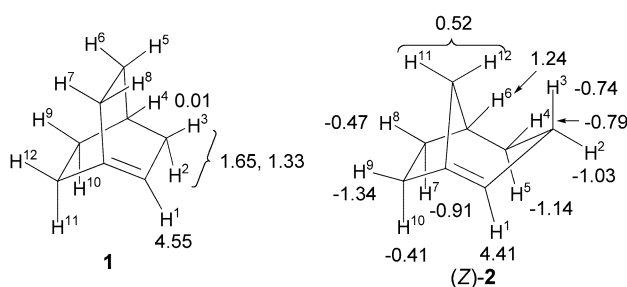
Als Carbenstufe wählten wir 1-Bicyclo[2.2.1]heptyldiazirin (**6**), das wir aus 1-Bicyclo[2.2.1]heptylcarbaldehyd (**7**) nach einer Vorschrift von Platz und Mitarbeitern synthetisierten.<sup>[12,13]</sup> Die Umsetzung des Diols **8** mit  $\text{MsO}(\text{CH}_2)_4\text{OMs}$  ( $\text{Ms} = \text{SO}_2\text{Me}$ ),  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  und einem Überschuss von **6** in HMPA ergab den Hemicarceplex **5 ⊙ 6** in 36% Ausbeute. Photolysiert man **5 ⊙ 6** in entgastem  $\text{CDCl}_3$  ( $\lambda > 300 \text{ nm}$ ;  $0^\circ\text{C}$ ), so erhält man einen neuen Hemicarceplex (**A**; 64% Ausbeute) sowie nicht identifizierte Verbindungen, die wir innermolekularen Additions- und Insertionsreaktionen zwischen transientem **3** und **5** zuschreiben (Abbildung 1a, b).

Die NMR-spektroskopischen Eigenschaften und das Verhalten gegenüber Sauerstoff weisen **A** als den (*Z*)-Bicyclo[3.2.1]oct-1-en-Hemicarceplex **5 ⊙ (Z)-2** aus.<sup>[14]</sup> Im



**Abbildung 1.** Ausschnitt aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (400 MHz,  $23^\circ\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) von **5 ⊙ 6** (a–d) und von **5 ⊙ 9** (e). a) Vor und b) nach Bestrahlung ( $\lambda > 300 \text{ nm}$ ,  $0^\circ\text{C}$ , 2 h) unter Luftausschluss. c) Lösung (b) nach einwöchigem Erwärmen auf  $95^\circ\text{C}$ . d) Produkt des Erwärmens von Probe (c) als Feststoff in Gegenwart von Sauerstoff ( $60^\circ\text{C}$ , 48 h). Die Signale für die Protonen von incarcerated **6** (↓), (*Z*)-**2** (▼) und **9** (●) sind gekennzeichnet. Siehe Schema 2 für die Zuordnung der Hemicarcerandprotonen  $\text{H}_a$ ,  $\text{H}_b$ ,  $\text{H}_c$  und  $\text{H}_d$ .

$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beobachtet man ein Signal für das Vinylproton  $\text{H}^1$  als Dublett von Dubletts bei  $\delta = 4.41 \text{ ppm}$ . Dieses Signal diente als Startpunkt für die sequenzielle Zuordnung der chemischen Verschiebungen aller übrigen Protonen mittels DQCOSY, TOCSY und ROESY (Schema 3, rechts). Insbesondere der NOE-Effekt für  $\text{H}^1$  und  $\text{H}^{10}$  ( $\delta = -0.41 \text{ ppm}$ ) spricht dafür, dass der Gast (*Z*)-**2** ist und nicht (*E*)-**2**. Unter Luftausschluss ist **5 ⊙ (Z)-2** thermisch stabil; Zersetzung konnte selbst nach einwöchigem Erwärmen auf  $95^\circ\text{C}$  nicht festgestellt werden (Abbildung 1c). Dagegen reagiert der Komplex mit  $\text{O}_2$  bei  $60^\circ\text{C}$  innerhalb von 48 h vollständig zu einem Oxidationsprodukt, das durch Elementaranalyse, FAB-Massenspektrometrie sowie FT-IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie als der Ketoaldehyd-Hemicarceplex **5 ⊙ 9** identifiziert wurde (Abbildung 1d, e; Schema 2).<sup>[5b,c,15]</sup> Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **5 ⊙ 9** weist ein charakteristisches Singulettsignal bei  $\delta = 5.81 \text{ ppm}$  (1H) auf, das wir dem Proton  $\text{H}^1$  von **9** zuordnen. Dieses Signal korreliert im TOCSY-Experiment mit dem Signal des benachbarten Methylenprotons  $\text{H}^2$  ( $\delta = 0.48 \text{ ppm}$ ).

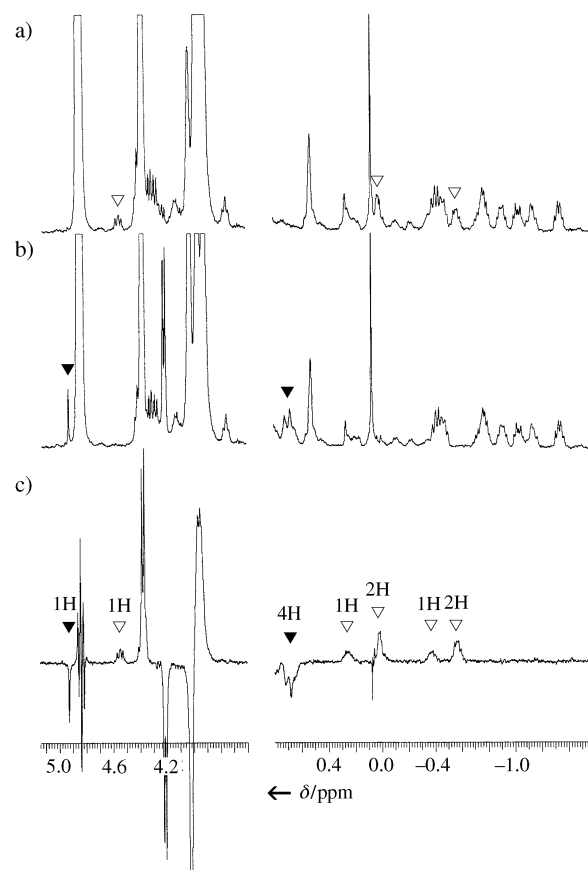


**Schema 3.** Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Daten von incarceriertem **1** und (Z)-**2**.

Photolysiert man **5**  $\odot$  **6** 4 min unter den oben beschriebenen Bedingungen, zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die Bildung der zwei neuen Hemicarceplexe **B** (23%) und **C** (18%) an, neben **5**  $\odot$  (Z)-**2** (29%) und **5**  $\odot$  **6** (23%). **B** und **C** zersetzten sich bei längerer Bestrahlung. Die Annahme, dass **B** der Diazoalkan-Hemicarceplex **5**  $\odot$  **10** ist,<sup>[14]</sup> wird durch eine typische Absorptionsbande bei  $\tilde{\nu}_{\text{CNN}} = 2056.2 \text{ cm}^{-1}$  im FT-IR-Spektrum gestützt.<sup>[10e,g,16]</sup> Nach seinem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, dem photochemischen und thermischen Verhalten sowie dem Reaktionsverhalten gegenüber  $\text{O}_2$  handelt es sich bei **C** um den Anti-Bredt-Olefin-Hemicarceplex **5**  $\odot$  **1**.<sup>[14]</sup> Während **5**  $\odot$  **10** bei Bestrahlung mit Licht von Wellenlängen  $> 335 \text{ nm}$  photolabil ist, erweist sich **5**  $\odot$  **1** unter diesen Bedingungen als stabil,<sup>[17]</sup> was die Herstellung von **5**  $\odot$  **1** durch Photolyse von **5**  $\odot$  **6** ermöglicht (Ausbeute  $\leq 23\%$ ). Abbildung 2a zeigt einen Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **5**  $\odot$  **1**. Das Signal des Vinylprotons  $\text{H}^1$  erscheint als Dublett von Dubletts bei  $\delta = 4.55 \text{ ppm}$  ( $^3J = 8.0, 9.8 \text{ Hz}$ ) und korreliert im DQCOSY-Experiment mit den Signalen für  $\text{H}^2$  und  $\text{H}^3$  bei  $\delta = 1.65$  bzw.  $1.33 \text{ ppm}$  (Schema 3, links). Die Multiplettsignale bei  $\delta = 0.01$  ( $\text{H}^4$ ),  $1.58$ ,  $0.97$ ,  $0.01$ ,  $-0.57$  ( $\text{H}^5$ ,  $\text{H}^6$ ,  $\text{H}^9$ ,  $\text{H}^{10}$ ),  $0.27$ ,  $0.91$ ,  $-0.38$  und  $-0.59 \text{ ppm}$  ( $\text{H}^7$ ,  $\text{H}^8$ ,  $\text{H}^{11}$ ,  $\text{H}^{12}$ ) ordnen wir den übrigen Protonen von **1** zu.

In Gegenwart von  $\text{O}_2$  wird **5**  $\odot$  **1** rasch zum Ketoaldehyd-Hemicarceplex **5**  $\odot$  **11** oxidiert ( $k = 1.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ),<sup>[5b,c,15]</sup> der durch Elementaranalyse, FAB-Massenspektrometrie, FT-IR ( $\tilde{\nu}_{\text{C=O}} = 1726 \text{ cm}^{-1}$  und  $1721 \text{ cm}^{-1}$ ) und NMR-Spektroskopie (Abbildung 2b, c) charakterisiert wurde. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum weist bei  $\delta = 4.92 \text{ ppm}$  ein charakteristisches Singulett-signal für das Aldehydproton  $\text{H}^1$  auf. Aus der verzögerten Bildung von **5**  $\odot$  **11** ( $k_{\text{Bildung}} \approx 3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) schließen wir, dass **1** schrittweise über eine Dioxetan-Zwischenstufe oxidiert wird.<sup>[15]</sup> Der spektroskopische Nachweis von incarceriertem (E)-**2** war nicht möglich, aber die Bildung geringer Mengen von **5**  $\odot$  **9** während der Photolyse von **5**  $\odot$  **6** unter aeroben Bedingungen belegt, dass **5**  $\odot$  (E)-**2** in der Tat entsteht; es isomerisiert jedoch schneller zu **5**  $\odot$  (Z)-**2** als es nachgewiesen werden kann.<sup>[18]</sup>

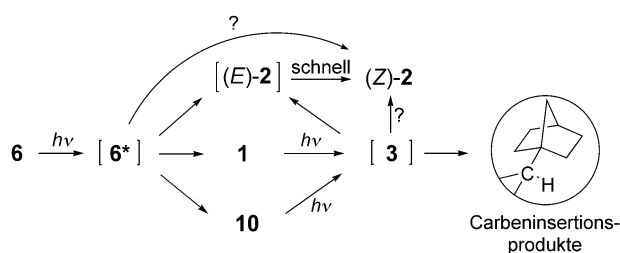
Die thermische Stabilität von **5**  $\odot$  **1** ist bemerkenswert. Aus der Geschwindigkeitskonstante  $k = 2.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  der Retro-Diels-Alder-Reaktion von incarceriertem **1** bei  $61.7^\circ\text{C}$  ergibt sich die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger_{335\text{K}} = 26.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Ruck und Jones, Jr. zeigten, dass photolytisch aus einer stickstofffreien Vorstufe erzeugtes **3** bei  $60^\circ\text{C}$  über transientes **1** zu **4** (25%) sowie verschiedenen Dimeren reagiert, während bei  $100^\circ\text{C}$  quantitativ **4** entsteht.<sup>[7c]</sup> Daraus



**Abbildung 2.** Ausschnitt aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (400 MHz,  $23^\circ\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) von **5**  $\odot$  **6**. a) Nach Bestrahlung ( $\lambda > 335 \text{ nm}$ ,  $0^\circ\text{C}$ , 2 h) unter Luftausschluss. b) Lösung (a) nach Sättigung mit Luftsauerstoff ( $23^\circ\text{C}$ , 15 min). c) Differenzspektrum (a) - (b). Die Signale für die Protonen von incarceriertem **1** ( $\nabla$ ) und **11** ( $\blacktriangledown$ ) sind gekennzeichnet.

schließen wir, dass die Lebensdauer von freiem **1** bei  $61.7^\circ\text{C}$  nicht länger als 1 min sein kann und dass der Wirt die Retro-Diels-Alder-Reaktion von incarceriertem **1** mehr als 2000fach verlangsamt. Diese erhöhte Stabilität kann nicht auf teilweise Reversibilität der Retro-Diels-Alder-Reaktion **1**  $\rightarrow$  **4** zurückgeführt werden,<sup>[19]</sup> sondern muss auf sterischen Wechselwirkungen beruhen, die sich auf dem Weg zum Übergangszustand im Inneren von **5** aufbauen. Konzentrierte Diels-Alder- und Retro-Diels-Alder-Reaktionen haben ein negatives Aktivierungsvolumen,<sup>[20]</sup> daher spricht unsere Beobachtung für einen schrittweisen Mechanismus. Dies ist nicht überraschend, da Spannung in einem Cyclohexenring die Aktivierungsbarriere einer schrittweisen Retro-Diels-Alder-Reaktion stärker reduziert als diejenige einer konzentrierten.

Eine weitere Analyse des photochemischen und thermischen Reaktionsverhaltens von **5**  $\odot$  **6** gab Einblicke in den Mechanismus der Ringerweiterungsreaktionen (Schema 4). Im Anfangsstadium der Photolyse konnten nur **5**  $\odot$  **1**, **5**  $\odot$  (Z)-**2** und **5**  $\odot$  **10**  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, jedoch keine Carbeninsertionsprodukte. Die Menge an **5**  $\odot$  **1** nahm so lange zu, bis **5**  $\odot$  **6** vollständig photolysiert war. Bei weiterer Bestrahlung von **5**  $\odot$  **10** oder **5**  $\odot$  **1** bildeten sich **5**  $\odot$  (Z)-**2** und Carbeninsertionsprodukte. Die Thermo-



**Schema 4.** Photochemie von incarceriertem **6**.

lyse von **5**  $\odot$  **6** bei 71–100°C ergab **5**  $\odot$  **1** und **5**  $\odot$  (**Z**)-**2** in einem Verhältnis von 1:3 sowie kleinere Mengen an Carbeninsertionsprodukten,<sup>[21]</sup> **5**  $\odot$  **10** ist eine Zwischenstufe in der Thermolyse. Daraus folgern wir, dass sich erstens **1**, (**Z**)-**2** und/oder (**E**)-**2** (Anfangsverhältnis  $[1]/[(Z)-2 \text{ und/oder } (E)-2] = 1.1:1$ ) direkt aus photochemisch angeregtem **6**\* bilden und zweitens incarceriertes **3** in Übereinstimmung mit der Theorie zu (**Z**)-**2** und/oder (**E**)-**2** umlagert, nicht aber zu **1**. Der zweite Punkt widerspricht den experimentellen Beobachtungen von Ruck und Jones, Jr. (Schema 4).<sup>[7c,22]</sup> Hier sieht man sehr deutlich, dass der Einschluss in eine Kapsel die Konformation und das intramolekulare Reaktionsverhalten von Carbenen beeinflusst.<sup>[11b]</sup>

Wir haben gezeigt, dass hochgespannte Anti-Bredt-Brückenkopfolefine mit einem *trans*-Cyclohexen- oder *trans*-Cyclohepten-Ring bei Raumtemperatur durch Incarcerierung stabilisiert werden können, da auf diesem Wege inter- und intramolekulare Reaktionen unterdrückt werden. Bemerkenswert ist die hohe Aktivierungsbarriere der Retro-Diels-Alder-Reaktion von incarceriertem **1**, die, wenn man sie zur olefinischen Spannungsenergie OS addiert, die  $\pi$ -Bindungsstärke einer C-C-Doppelbindung übersteigt. Daher sollte die Messung der Enantiomerisierungsbarriere von **1** möglich sein; dies würde ein Maß für die p-Orbital-Überlappungsenergie liefern. Ein unterer Grenzwert für diese Barriere ( $\Delta G^{\ddagger}_{295K} > 14 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) kann aus der Differenz der chemischen Verschiebungen der diastereotopen Protonen  $H^2$  und  $H^3$  von **1** ( $\Delta\delta = 128 \text{ Hz}$ ) abgeschätzt werden.

Eingegangen am 6. Februar 2003 [Z51120]

**Stichwörter:** Carbene · Gespannte Moleküle · Hemicarceranden · Ringerweiterungen · Wirt-Gast-Systeme

- [1] J. Bredt, H. Thouet, L. Schmitz, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1924**, 437, 1.
- [2] a) P. M. Warner, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1067; b) H. Hopf, *Classics in Hydrocarbon Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 122.
- [3] W. F. Maier, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 1891.
- [4] a) J. R. Wiseman, J. A. Chong, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 7775; b) M. S. Gudipati, J. G. Radziszewski, P. Kaszynski, J. Michl, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 3668.
- [5] a) S. F. Sellers, T. C. Klebach, F. Hollywood, M. Jones, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 7075; b) K. Hirai, H. Tomioka, T. Okazaki, K. Tokunaga, T. Kitagawa, K. Takeuchi, *J. Phys. Org. Chem.* **1999**, 12, 165; c) M. Ohno, M. Itoh, M. Umeda, R. Furuta, K. Kondo, S. Echuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4981.

- [6] E. L. Tae, Z. Zhu, M. S. Platz, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 3803.
- [7] a) A. D. Wolf, M. Jones, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 8209; b) N. Bian, M. Jones, Jr., *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 3967; c) R. T. Ruck, M. Jones, Jr., *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 4433.
- [8] C. M. Geise, C. M. Hadad, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5861.
- [9] a) D. J. Cram, J. M. Cram, *Container Molecules and Their Guests* (Hrsg.: J. F. Stoddart), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, **1994**; b) A. Jasat, J. C. Sherman, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 931.
- [10] a) D. J. Cram, M. E. Tanner, R. Thomas, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1048; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1024; b) R. Warmuth, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1406; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1347; c) R. Warmuth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1998**, 59; d) R. Warmuth, M. A. Marvel, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1168; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1117; e) R. Warmuth, M. A. Marvel, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 1209; f) R. Warmuth, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6955; g) J.-L. Kerdellhué, K. J. Langenwalter, R. Warmuth, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 973.
- [11] Für ähnliche Reaktionen in Cyclodextrinen siehe: a) U. H. Brinker, R. Buchkremer, M. G. Rosenberg, M. D. Poliks, M. Orlando, M. L. Gross, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1427; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1344; b) U. H. Brinker, M. G. Rosenberg in *Advances in Carbene Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: U. H. Brinker), Jai, London, **1998**, S. 29.
- [12] K. Kostova, V. Dimitrov, *Synth. Commun.* **1995**, 25, 1575.
- [13] I. R. Likhovorik, E. L. Tae, C. Ventre, M. S. Platz, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 795.
- [14] Dieser Hemicarceplex wurde nicht isoliert, seine Ausbeute wurde anhand des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums des Produktgemisches abgeschätzt.
- [15] H. O. House, R. J. Outcalt, J. L. Haack, D. van der Veer, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 1654.
- [16] M. T. H. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **1982**, 11, 127.
- [17] In Anbetracht der Photochemie des 1-Adamantens<sup>[6]</sup> (OS =  $39.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ;  $\lambda_{\text{max}} = 310 \text{ nm}$ ) ist die Photoinstabilität von **1** unterhalb  $\lambda = 335 \text{ nm}$  nicht überraschend.
- [18] Die Lebensdauer von *trans*-1-Phenylcyclohexen bei Raumtemperatur beträgt 9  $\mu\text{s}$ : L. Bonneau, J. Jousot-Dubien, L. Salem, A. J. Yarwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 4329.
- [19] a) A. M. A. van Wageningen, P. Timmerman, J. P. M. van Duynhoven, W. Verboom, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 639; b) S. K. Körner, F. C. Tucci, D. M. Rudkevich, T. Heinz, J. Rebek, Jr., *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 188.
- [20] a) G. Jenner, J. Rimmelin, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 3039; b) R. van Eldik, T. Asano, W. J. LeNoble, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 549.
- [21] Die Menge an **5**  $\odot$  **1** wurde aus der Menge an freiem **4** abgeschätzt, das sich unter diesen Bedingungen über Retro-Diels-Alder-Reaktion von **1** und anschließende Dissoziation von **5**  $\odot$  **4** bildet.
- [22] Die Vorstufe zu **4** in den Experimenten von Ruck und Jones, Jr. muss **1** und kann nicht (**E**)-**2** sein,<sup>[7c]</sup> dessen Isomerisierung zu (**Z**)-**2** schneller erfolgt als seine Retro-Diels-Alder-Reaktion. Unter den Bedingungen ihrer Experimente ist die Umlagerung von (**Z**)-**2** zu **4** sehr unwahrscheinlich, da (**Z**)-**2** thermisch bemerkenswert stabil ist (Lebensdauer von **5**  $\odot$  (**Z**)-**2**: 4.4 h bei 197°C).