

Zur Stereochemie der Norcaradien-Norcaradien-Umlagerung, II¹⁾

Die thermische Umlagerung optischer aktiver [Norcaradien \rightleftharpoons Cycloheptatrien]-Derivate

Frank-Gerrit Klärner*, Salih Yaslak und Michael Wette

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

Eingegangen am 23. Juni 1978

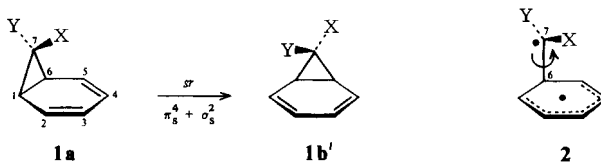
Der stereochemische Verlauf der von *Berson* und *Willcott* entdeckten thermischen Norcaradien-Norcaradien-Umlagerung wird am Beispiel der optisch aktiven Systeme 2,7-Dimethyl[norcaradien \rightleftharpoons cycloheptatrien]-7-carbonsäure-methylester (**3**) und -7-carbonitril (**4**) untersucht. In beiden Systemen erfolgt die Umlagerung mit hoher Stereoselektivität. Entgegen den Voraussetzungen der Woodward-Hoffmann-Regeln wird in jedem Fall Inversion am wandernden Kohlenstoff C-7 gefunden. Das Ergebnis wird unter dem Aspekt diradikalischer Übergangszustände diskutiert.

Stereochemistry of the Norcaradiene-Norcaradiene Rearrangement, II¹⁾

The Thermal Rearrangement of Optically Active [Norcaradiene \rightleftharpoons Cycloheptatriene] Derivatives

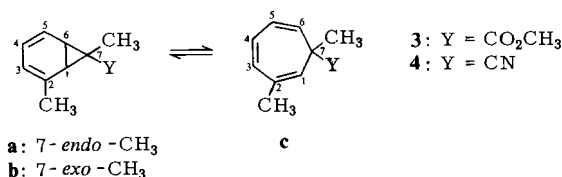
The stereochemical course of the thermal norcaradiene-norcaradiene rearrangement discovered by *Berson* and *Willcott* is studied for the optically active systems methyl 2,7-dimethyl[norcaradiene \rightleftharpoons cycloheptatriene]-7-carboxalate (**3**) and 2,7-dimethyl[norcaradiene \rightleftharpoons cycloheptatriene]-7-carbonitrile (**4**). In both systems the rearrangement is highly stereoselective and proceeds with inversion at the migrating carbon C-7 contrary to the predictions of the Woodward-Hoffmann rules. This result is discussed considering diradical transition states.

Die in der Literatur häufig als „walk“-Umlagerung bezeichnete Norcaradien-Norcaradien-Umlagerung wurde 1965 von *Berson* und *Willcott*²⁾ bei der Thermolyse von 3,7,7-Trimethyl-1,3,5-cycloheptatrien entdeckt, die bei Temperaturen um 300°C u. a. 1,7,7- und 2,7,7-Trimethyl-1,3,5-cycloheptatrien liefert. Durch intensive Studien an spezifisch substituierten [Norcaradien \rightleftharpoons Cycloheptatrien]-Derivaten konnten die Autoren verschiedene zu einer 1,5-Kohlenstoffverschiebung im Norcaradiensystem alternative Mechanismen ausschließen³⁾. Die bisher untersuchten Beispiele erlauben jedoch noch keine Aussage über den stereochemischen Verlauf dieser Umlagerung. Zwei Möglichkeiten kommen hierfür zunächst in Betracht, zum einen ein orbitalsymmetrie-kontrollierter Prozeß (**1a** \rightarrow **1b'**), der als suprafaciale, sigmatrope 1,5-Kohlenstoffverschiebung Retention (*sr*-Prozeß) und damit Epimerisierung am wandernden Kohlenstoff C-7 erfordert⁴⁾, zum anderen ein diradikalischer Prozeß mit **2** als Intermediärprodukt oder Über-



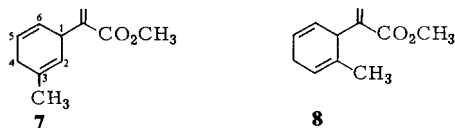
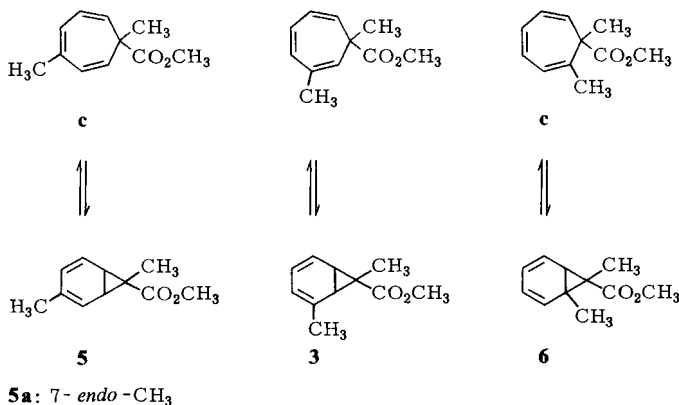
gangszustand, für den eine Voraussage des stereochemischen Verlaufs wegen der potentiellen freien Drehbarkeit um die verbleibende Einfachbindung C-6–C-7 im Diradikal **2** *a priori* nicht möglich ist.

Am Beispiel der optisch aktiven [Norcaradien \rightleftharpoons Cycloheptatrien]-Derivate **3** und **4**, über deren Synthese kürzlich berichtet wurde¹⁾, haben wir den stereochemischen Verlauf der Norcaradien-Norcaradien-Umlagerung untersucht⁵⁾.



Die Norcaradien-Norcaradien-Umlagerung: Thermolyse der *racem.* Ester **3**, **6**, **7** und **8**

Die Thermolyse von *racem.*-**3** (180.0°C, in Benzol) führt zu einem Gleichgewichts-gemisch der *racem.* Isomeren **3**, **5**, **6**, **7** und **8** [GC: 49:39:3:7:2].



Die Konstitutionen der mit Hilfe der Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) und Gaschromatographie (GC) getrennten Thermolyseprodukte sind durch ihre im exp. Teil aufgeführten Spektren gesichert. Für das Thermolyseprodukt **5** konnte analog zur Ausgangsverbindung **3**¹⁾ mit Hilfe von Tieftemperatur-¹H-NMR-Spektren ein schnelles Gleichgewicht zwischen den Valenzisomeren Norcaradien **5a** (7-*endo*-CH₃) und Cycloheptatrien **5c** (bei -120°C 37:63) nachgewiesen werden. Bei **6** liegt dagegen die Gleichgewichtskonzentration der Norcaradienform unterhalb der spektroskopischen Nachweisgrenze, so daß in diesem Fall das valenztautomere

Gleichgewicht weitgehend zur Seite des Cycloheptatriens **6c** verschoben ist. Einen ähnlichen Effekt der Methylgruppe – Bevorzugung einer vinyli-schen Position gegenüber der am Cyclopropanring – hat man auch bei anderen valenztautomeren Gleichgewichten in den Systemen Bullvalen⁶⁾ und Barbaralon⁷⁾ beobachtet. Für die Produkte **7**, **8** sowie für das weiter unten beschriebene, mit **7** und **8** strukturell verwandte Derivat **10**⁸⁾ findet man im ¹H-NMR-Spektrum die für die 1,4-Dihydrobenzolstruktur charakteristischen, relativ großen Homoallylkopplungskonstanten ⁵J_{1,4} zwischen 7 und 9 Hz⁹⁾. Die Zuordnung der vinyli-schen Methylgruppe in **7** und **8** zu C-3 bzw. C-2 basiert im wesentlichen auf der spezifischen thermischen Isomerisierung **7** → (**3** + **5**) und **8** → (**3** + **6**).

Die wechselseitige Umlagerung von **3**, **5** und **6** kann zum einen das Ergebnis einer 1,5-Kohlenstoffverschiebung sein, zum anderen über die Produkte **7** und **8** erfolgen, die ihrerseits durch 1,5-Homodienyl-Wasserstoffverschiebung gebildet werden. Aus der Zeitabhängigkeit der Gleichgewichtseinstellung ergeben sich – ausgehend von **3**, **6**, **7** und **8** (exp. Teil: Tab. 5 bis 8) – unter Berücksichtigung der genannten Gleichgewichtskonzentrationen Geschwindigkeitskonstanten für die in Tab. 1 aufgeführten Umlagerungsschritte.

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten bei 180.0°C

	$k \cdot 10^5 [s^{-1}]$		$k \cdot 10^5 [s^{-1}]$
3 → 5	1.18	5 → 3	1.50
3 → 6	1.91	6 → 3	30.9
3 → 7	0.37	7 → 3	2.41
3 → 8	0.48	8 → 3	9.32
5 → 7	0.46	7 → 5	2.78
6 → 8	0.46	8 → 6	1.88

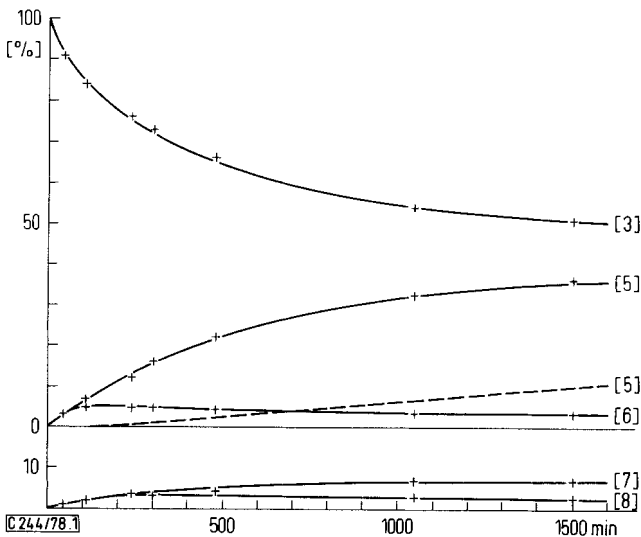
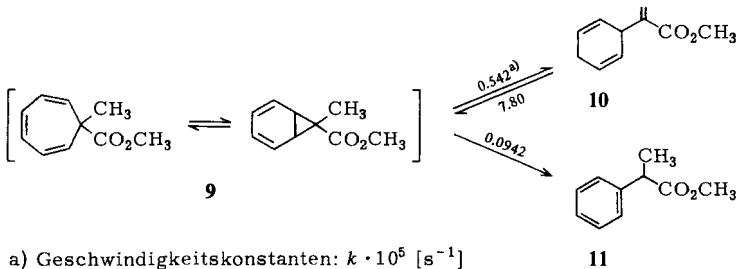


Abb. 1. Optimale Anpassung der simulierten Konzentrations-Zeit-Kurven an die Meßpunkte bei Einsatz von **3** als Startmaterial

In einer Simulationsrechnung wurde dann mit diesen Geschwindigkeitskonstanten der Konzentrations-Zeit-Verlauf für die Produkte **3**, **5**, **6**, **7** und **8** mit **3** als Startmaterial ermittelt. Eine optimale Anpassung der simulierten Konzentrations-Zeit-Kurven (Abb. 1: durchgezogene Kurven) an die experimentellen Meßpunkte erreichte man mit den in Tab. 1 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten, die nur einer geringen Änderung gegenüber den im experimentellen Teil angegebenen Konstanten bedurften. Eine analoge Rechnung zeigt dagegen keine Übereinstimmung mit den beobachteten Werten, wenn man annimmt, daß die wechselseitige Umlagerung von **3** in **5** und von **3** in **6** ausschließlich durch zweimalige 1,5-Homodienyl-Wasserstoffverschiebung mit **7** bzw. **8** als Intermediärprodukte erfolgt. Wie die auch in Abb. 1 wiedergegebene, für die Umlagerungssequenz $3 \rightleftharpoons 7 \rightleftharpoons 5$ simulierte Bildungsgeschwindigkeit von **5** (gestrichelte Kurve) zeigt, besitzt dieser Reaktionsweg nur untergeordnete Bedeutung.

Bei Langzeithermolysen von **3** findet man neben den beschriebenen Produkten der reversiblen Norcaradien-Norcaradien-Umlagerung und Homodienyl-Wasserstoffverschiebung zwei weitere Produkte, die irreversibel gebildet werden, und bei denen es sich aufgrund ihrer $^1\text{H-NMR}$ -Spektren um isomere α -Tolylpropionsäure-methylester handeln dürfte. Die beiden aus dem Norcaradien-Cycloheptatrien-System herausführenden Prozesse – die reversible Homodienyl-Wasserstoffverschiebung und die irreversible Aromatisierung – wurden auch bei der Thermolyse von **9** beobachtet. Im Ester **9** ist die Norcaradien-Norcaradien-Umlagerung entartet, so daß man bei einer zu **3** analogen Reaktionsweise nur die beiden Produkte **10** und **11** erwartet. In Schema 1 sind die Ergebnisse der Thermolyse von **9** zusammengefaßt. Die Gleichgewichtseinstellung $9 \rightleftharpoons 10$ wurde sowohl mit **9** als auch mit **10** als Ausgangsmaterial verfolgt.

Schema 1. Thermolyse von **9** und **10** bei 180.0°C (in Benzol)

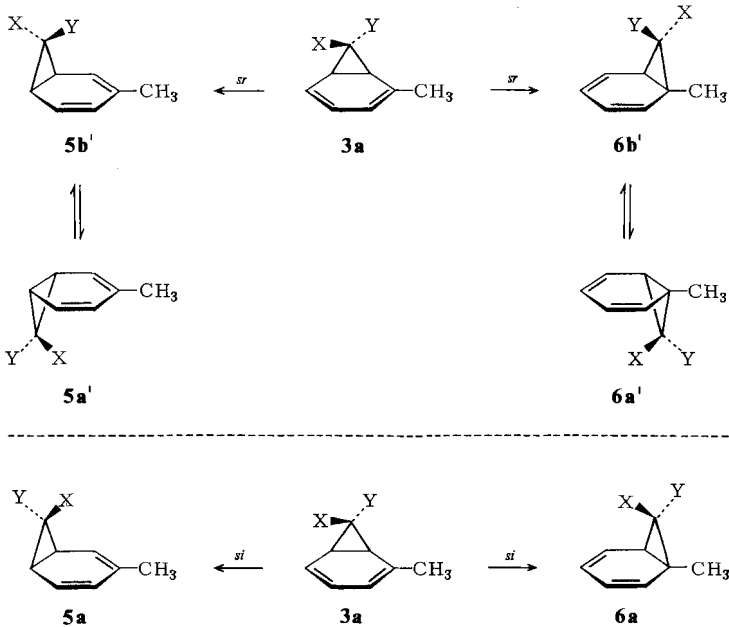


Stereochemie der Norcaradien-Norcaradien-Umlagerung, Thermolyse der optisch aktiven Ester **3**, **5** und **7**

Für den stereochemischen Verlauf der Norcaradien-Norcaradien-Umlagerung kann man zwei Grenzfälle formulieren, zum einen die schon erwähnte Wanderung von C-7 unter Retention (*sr*-Prozeß), zum anderen eine entsprechende Wanderung von C-7 unter Inversion (*si*-Prozeß). Setzt man nun optisch aktives **3** als Ausgangsmaterial ein, dann erwartet man sowohl für Retention als auch für Inversion an C-7, daß die primären Umlagerungsschritte wiederum zu optisch aktiven Produkten führen (Schema 2).

Die ursprünglich diastereomeren Produkte **5b'**, **5a** und **6b'**, **6a** sind als Folge der schnellen *exo-endo*-Äquibrierungen $5b' \rightleftharpoons 5a'$ bzw. $6b' \rightleftharpoons 6a'$ – *via* der intensiv untersuchten Norcaradien-Cycloheptatrien-Valenzisomerisierung und Cycloheptatrien-Ringinver-

sion¹¹⁾ – Enantiomere von **5** und **6**. Durch Ermittlung der optischen Reinheit der Thermolyseprodukte **3**, **5** und **6** sollte man daher hauptsächlich eine Auskunft über die Stereoselektivität erhalten, ohne schon entscheiden zu können, ob die Umlagerung unter Retention oder Inversion am wandernden Kohlenstoff erfolgt. Diese Entscheidung war durch die relative Konfigurationszuordnung der optisch aktiven Produkte **3** und **5** möglich.

Schema 2¹⁰⁾

Die Thermolyse von (+)-**3** sowohl in der Gasphase (Strömungssystem, 290 °C) als auch in Lösung (Benzol, 180.0 °C) führte zu optisch aktiven Produkten. Die optische Reinheit der mit Hilfe der GC und HPLC getrennten Isomeren **3**, **5** und **6** konnte mit dem von Goering et al.¹²⁾ beschriebenen chiralen Europiumkomplex **12** (s. Abb. 2) ermittelt werden.

Abb. 2 zeigt die ¹H-NMR-Absorptionen der Ester- und Vinylmethylwasserstoffe von **3**, **5** und **6** in Gegenwart von **12**. Bei den *racem.* Estern besitzen die aufgespaltenen Signale der ursprünglich enantiomeren Methylwasserstoffe erwartungsgemäß jeweils die gleiche Intensität, während bei dem optisch aktiven Ausgangsmaterial (+)-**3** sowie den zurückgewonnenen Thermolyseprodukten (+)-**3**, (+)-**5** und (+)-**6** deutlich die Intensität jeweils des einen Enantiomerensignals überwiegt. Den in Tab. 2a) aufgeführten optischen Ausbeuten (o. A.) für (+)-**3**, (+)-**5** und (+)-**6** kann man entnehmen, daß die Wanderung von C-7 mit einer beträchtlichen Stereoselektivität erfolgt, ohne schon eine Aussage über die Wanderungsrichtung (Retention oder Inversion an C-7) machen zu können. Diese Aussage war mit der relativen Konfigurationszuordnung von (–)-**3** und (–)-**5** möglich.

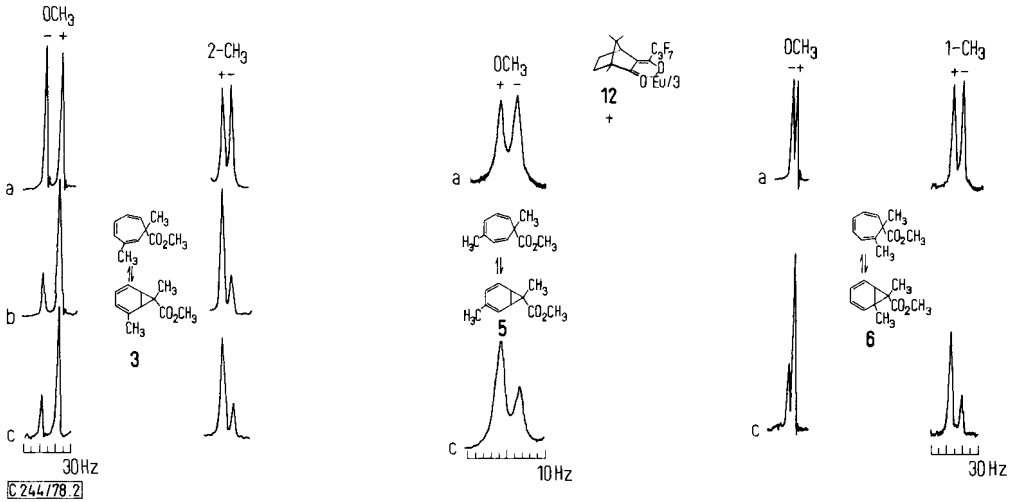


Abb. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Signale in CCl_4 von a. (\pm) -3, (\pm) -5, (\pm) -6, b. Ausgangsmaterial $(+)$ -3, c. Thermolyseprodukte $(+)$ -3, $(+)$ -5, $(+)$ -6 in Gegenwart von **12**

Tab. 2. Thermolyse von a) $(+)$ -3, o. R.₀ = 53%, b) dem aus a) isolierten $(+)$ -5, o. R.₀ = 28% (o. A. = optische Ausb., o. R. = optische Reinheit)

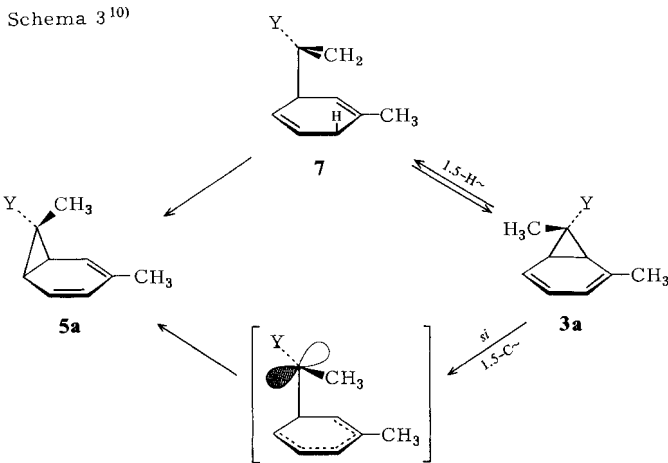
	a) 290 °C, Strömungssystem [%]			b) 180.0 °C, 337 min, Benzol [%]			
	Produktverteilung	o. R.	o. A.	Produktverteilung	o. R.	o. A.	o. A. (ber.)
$(+)$ -3	63	52	98	22	18	64	68
$(+)$ -5	24	28	53	71	8	29	42
$(+)$ -6	6	50	94	1			

$$\text{o. A. [\%]} = 100 \cdot \text{o. R.} / \text{o. R.}_0$$

Wie schon erwähnt, ist an der wechselseitigen Umlagerung von **3**, **5** und **6** im geringen Maß die 1,5-Homodiényl-Wasserstoffverschiebung beteiligt. Der stereochemische Verlauf der Umlagerung von **3a** in **5a** über das Cyclohexadienderivat **7** ist eindeutig festgelegt und entspricht der unter Inversion erfolgenden 1,5-Kohlenstoffverschiebung (Schema 3).

Die relativen Konfigurationen von $(-)$ -**3** und $(-)$ -**5** lassen sich durch die folgenden beiden Thermolysen miteinander verknüpfen. In der ersten Thermolyse wird $(-)$ -**3** unter den in Tab. 3 a) aufgeführten Bedingungen erhitzt. Von den getrennten Thermolyseprodukten werden Drehsinn und optische Reinheit in der schon beschriebenen Weise ermittelt. In der zweiten Thermolyse (Tab. 3 b) geht man von dem Produkt **7** aus, das durch 1,5-Homodiényl-Wasserstoffverschiebung aus $(-)$ -**3** entstanden ist, und erhitzt es unter ähnlichen Bedingungen wie $(-)$ -**3**. Abschließend werden wiederum Drehsinn und optische Reinheit der getrennten Produkte der zweiten Thermolyse ermittelt. Bei beiden Thermolysen entsteht bevorzugt dasselbe Enantiomere von **5** ($(-)$ -**5**: o. A. = 65 bzw. 49%). Mit diesem Ergebnis sind die relativen Konfigurationen von $(-)$ -**3** und $(-)$ -**5** und damit

auch der stereochemische Verlauf der 1,5-Kohlenstoffverschiebung zweifelsfrei als Inversionsprozeß festgelegt.



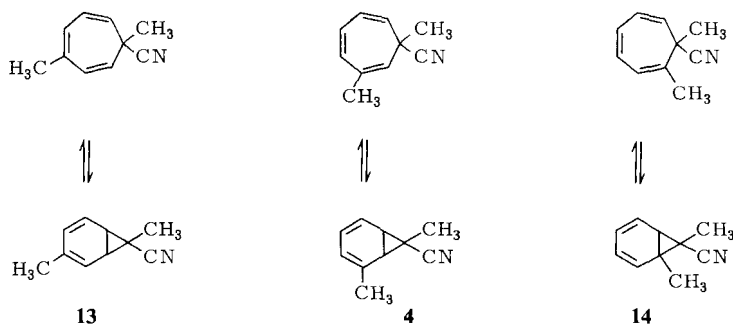
Tab. 3. Thermolysen (180.0°C in Benzol) von a) (-)-3, o. R.₀ ≥ 98%, b) dem aus a) isolierten optisch aktivem 7 (o. A. = optische Ausb., o. R. = optische Reinheit)

	a) 300 min [%]				b) 381 min [%]		
	Produkt- verteilung	o. R.	o. A.	o. A. (ber.)	Produkt- verteilung	o. R.	o. A.
(-)-3	73	96	98	98	35	87	89
(-)-5	16	64	65	69	37	48	49
(-)-6	5	96	98	95			
opt. akt. 7	3				28		

Die Norcaradien-Norcaradien-Umlagerung der Nitrile 13 ⇌ 4 ⇌ 14

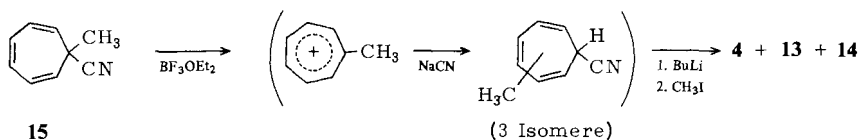
Im Hinblick auf die Möglichkeit, daß der überraschende stereochemische Verlauf der Norcaradien-Norcaradien-Umlagerung auf einem bisher nicht entdeckten Substituenteneffekt der Estergruppe¹³⁾ beruhen könnte, war es wünschenswert, den stereochemischen Verlauf dieser Umlagerung mit anderen Substituenten zu überprüfen. Als Modellverbindung haben wir das optisch aktive Nitril (+)-4 eingesetzt, dessen optische Reinheit und relative Konfiguration zum Ester (-)-3 durch die Synthese eindeutig festgelegt war¹⁾.

Die Thermolyse von 4 (Strömungssystem, 340°C) führt zu einem komplexen Produktgemisch, das laut GC außer dem Ausgangsmaterial (84%) die beiden Umlagerungsprodukte 13 (5%) und 14 (5%) enthält. Die restlichen 6% verteilen sich auf zwölf weitere Produkte (jedes Produkt ≤ 1.5%)¹⁴⁾. Ein ähnliches Ergebnis erhält man auch bei der Thermolyse von 4 in Lösung (5 min, 180.6°C, Benzol, Produktverteilung: 86% 4, 3% 13, 4% 14, 8% nicht identifizierte Produkte).

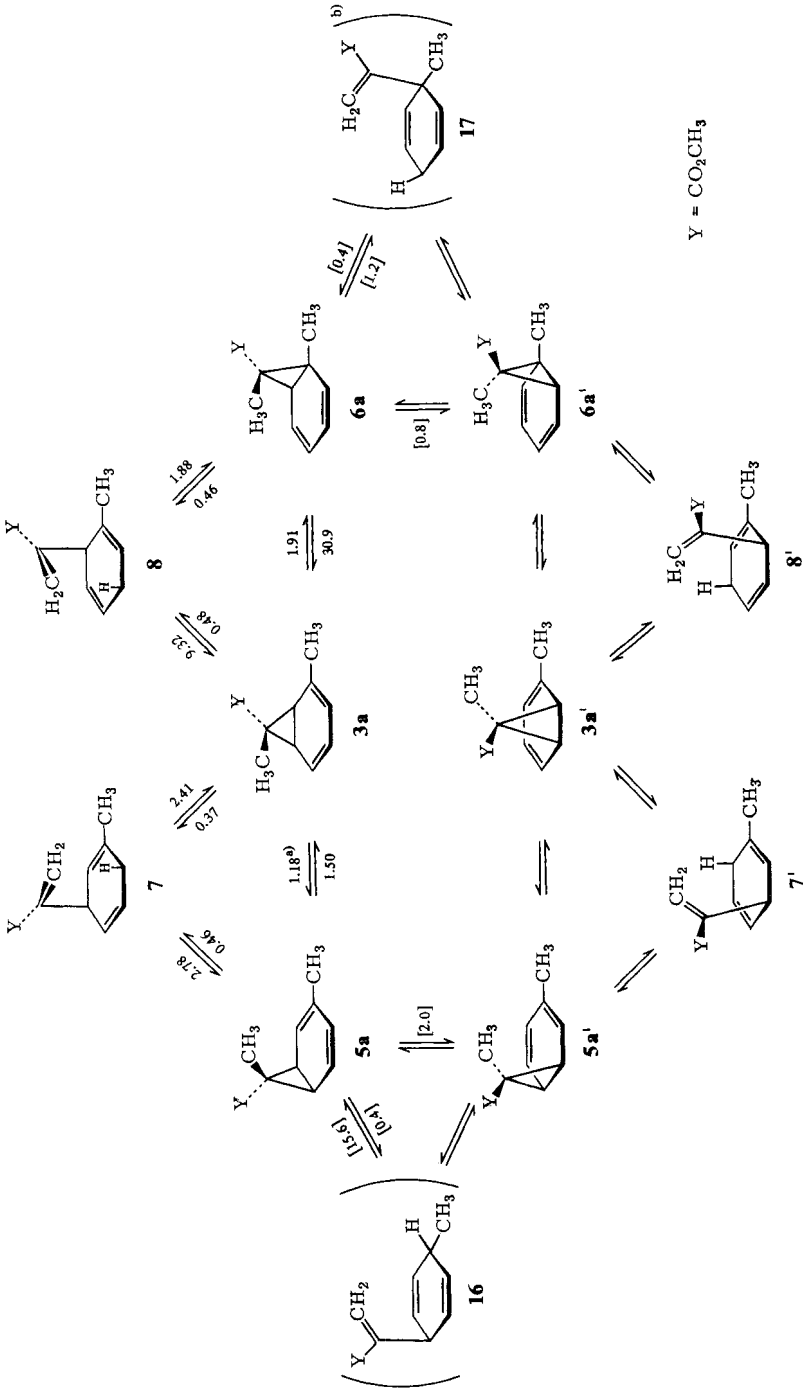


Die Konstitutionen der mit Hilfe der HPLC getrennten Hauptprodukte wurden anhand ihrer im experimentellen Teil angegebenen Spektren sowie durch unabhängige Synthese identifiziert. Ein Gemisch der Verbindungen **4**, **13**, **14** (Produktverhältnis: 7:11:82) ließ sich aus dem leicht zugänglichen Nitril **15**¹⁾ gemäß Schema 4 darstellen. Aus den für das [Norcaradien \rightleftharpoons Cycloheptatrien]-Gleichgewicht besonders charakteristischen ¹H-NMR-Resonanzfrequenzen der Wasserstoffe 1- und 6-H sowie der Kopplungskonstanten $J_{1,2}$ und $J_{5,6}$ kann man folgern, daß bei **13** [$\tau = 5.26$ (d, 1-, 6-H, $J_{1,2} = J_{5,6} = 9.0$ Hz)] und **14** [$\tau = 5.08$ (d, 6-H, $J_{5,6} = 9.0$ Hz)] anders als bei **4** [$\tau = 5.98$ (d, 1-H, $J_{1,6} = 4.0$ Hz), 5.76 (q, 6-H, $J_{5,6} = 8.0$ Hz)]¹⁾ das valenztautomere Gleichgewicht jeweils weit zur Cycloheptatrienseite verschoben ist.

Schema 4



Setzt man nun für die Thermolyse optisch aktives (+)-**4** ein, dann sind auch die isolierten Umlagerungsprodukte (+)-**13** und (-)-**14** optisch aktiv. Die optische Reinheit der Nitrile läßt sich jedoch nicht direkt ¹H-NMR-spektroskopisch mit Hilfe chiraler Verschiebungsreagentien ermitteln. Die Nitrile (+)-**4** und (+)-**13** wurden daher durch basische Hydrolyse (KOH, Methanol) und Veresterung mit Diazomethan in die entsprechenden Ester übergeführt, deren optische Reinheit und relative Konfigurationen zueinander bekannt sind. Es entstehen die Ester (-)-**3** und (-)-**5**. Der Versuch, das Nitril (-)-**14** ebenfalls in den entsprechenden Ester umzuwandeln, führte im ersten Schritt hauptsächlich zu 1,7-Dimethyl-1,3,5-cycloheptatrien-7-carboxamid (**14**, CONH_2 statt CN), dessen weitere Hydrolyse zur entsprechenden Carbonsäure sich als schwierig und verlustreich erwies¹⁵⁾. Wir haben daher die optische Reinheit von (-)-**14** auf der Stufe des Amids **14** (CONH_2 statt CN) wiederum mit Hilfe des chiralen Europiumkomplexes **12** ermittelt. Die für die Thermolyse von (+)-**4** erhaltenen Ergebnisse – Verteilung und optische Ausbeuten der Produkte – sind in Tab. 4 zusammengefaßt. Mit dem Resultat, daß die Nitrile (+)-**4** und (+)-**13** in die Ester (-)-**3** und (-)-**5** übergehen, sind auch die relativen Konfigurationen von (+)-**4** und (+)-**13** zueinander und damit der stereochemische Verlauf der Norcaradien-Norcaradien-Umlagerung in den Nitrilsystemen festgelegt.

Schema 6¹⁰⁾

a) Alle Geschwindigkeitskonstanten $k \cdot 10^5$ [s⁻¹] bei 180,0°C. Die geschätzten Werte in Klammern.
 b) Da die Isomeren **16** und **17** im Gleichgewichtsgemisch experimentell nicht nachweisbar sind, wurden ihre Konzentrationen $\leq 1\%$ angenommen. Für die Reaktionen **5** \rightarrow **16** und **6** \rightarrow **17** wurde jeweils ein k -Wert von $0.4 \cdot 10^{-5}$ [s⁻¹] gewählt, der von vergleichbarer Größe wie der entsprechenden Homodienyl-Wasserstoffverschiebungen ist.

Ester wurde der Konzentrations-Zeit-Verlauf aller an der Umlagerung beteiligten Produkte simuliert. Hierzu wurden die experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierungsschritte aus Tab. 1 sowie geschätzte Werte für die experimentell nicht unmittelbar zugänglichen Konstanten der Racemisierungsschritte verwendet. Wie Abb. 3 zeigt, stimmen die experimentellen Meßpunkte der Racemisierung von (+)-3 mit dem simulierten Kurvenverlauf gut überein, wenn man die in Schema 6 genannten Geschwindigkeitskonstanten für die Rechnung benutzt.

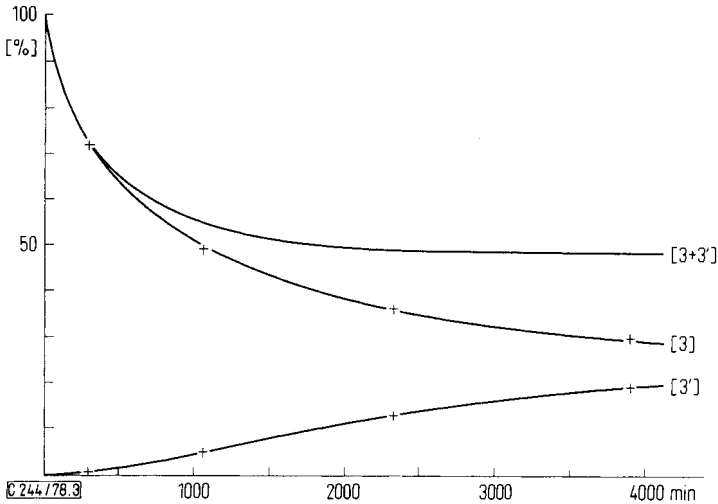


Abb. 3. Racemisierung von (+)-3 [180.0°C, in Benzol]. Experimentelle Meßpunkte und der mit den in Schema 6 genannten Geschwindigkeitskonstanten simulierte Kurvenverlauf

Eine experimentelle Überprüfung, ob $5 \rightleftharpoons 5'$ ein entscheidender Schritt für die beobachtete Racemisierung der Produkte ist (Schema 6), war durch die Thermolyse von (+)-5 möglich (Tab. 2b), die bereits nach 29proz. Umsatz zu einer weitgehenden Racemisierung des Ausgangsmaterials (o. A. = 29%) und zu einer relativ hohen optischen Ausbeute des Umlagerungsproduktes (+)-3 (o. A. = 64%) führt. Wie für den Inversionsprozeß in Schema 6 erwartet, erfolgen bei 5 anders als bei 3 die Racemisierung $5 \rightarrow 5'$ und die Isomerisierung $5 \rightarrow 3$ mit vergleichbaren Geschwindigkeiten.

Wie die in den Tab. 2b) und 3a) aufgeführten Werte zeigen, stimmen die bei den Thermolysen von optisch aktivem 3 und 5 beobachteten optischen Ausbeuten der Produkte mit den simulierten Werten (o. A._(ber)) innerhalb der Fehlergrenzen überein. Die Stereoselektivität der Wanderung von C-7 dürfte daher größer als die unmittelbar aus den optischen Ausbeuten abgeleitete sein und sicherlich nicht nennenswert von 100% abweichen.

Die beobachtete Stereochemie der Norcaradien-Norcaradien-Umlagerung schließt die Steuerung des Reaktionsverlaufs sowohl durch die Orbitalsymmetrie-Kontrolle^{4, 17)} als auch durch eine sich konformativ äquilibrierende Zwischenstufe aus. Die Gibbs-Aktivierungsenergien der Reaktionen $3 \rightarrow 5$ (180.0°C: $\Delta G^\ddagger = 37.1$ kcal/mol) und $4 \rightarrow 13$ (180.6°C: $\Delta G^\ddagger \approx 35$ kcal/mol) liegen jedoch in der für einen diradikalischen Prozeß

erwarteten Größenordnung, wenn man zum Vergleich die Aktivierungsparameter der Stereomutation entsprechend substituierter Vinylcyclopropansysteme heranzieht¹⁸⁾.

Der stereoselektive Verlauf der Norcaradien-Norcaradien-Umlagerung unterscheidet sich nicht grundsätzlich von anderen Prozessen, bei denen man ein intermediäres Trimethylen- oder Tetramethylen-Diradikal annimmt. Auch hier wird in manchen Fällen ein hohes Maß an Stereoselektivität beobachtet¹⁹⁾. Diese Stereoselektivität wird mit der möglichen, erfolgreichen Konkurrenz von Ringschlußreaktionen und konformativer Äquilibration im intermediären Diradikal erklärt. In Übereinstimmung mit quantenmechanischen Rechnungen²⁰⁾ scheinen die Aktivierungsenergien der Cyclisierungsreaktionen nur gering zu sein. Die Stereoselektivität wird damit eng an die Zahl der Rotationsfreiheitsgrade im Diradikal gebunden. Bei der Norcaradien-Norcaradien-Umlagerung ist diese eins, und das System bringt damit eine optimale Voraussetzung für eine selektive Reaktion mit.

Die Selektivität wird weiterhin durch dynamische Effekte²¹⁾ beeinflusst werden. Es ist nicht zwingend vorgeschrieben, daß es in dem auf der Reaktionskoordinate gelegenen konformativen Minimum tatsächlich immer zu einer Energieäquilibration kommen muß²²⁾. Bei der Norcaradien-Norcaradien-Umlagerung läßt sich die Stereochemie durch die Anregung einer C–C-Valenzschwingung des Dreirings interpretieren. Haben die in Folge einer solchen Schwingung auseinanderstrebenden Kohlenstoffe C-1 und C-7 den Abstand bindender Wechselwirkung verlassen, dann wird C-7 nur solange in seiner Bewegung fortfahren, bis es wiederum den Abstand einer neuen bindenden Wechselwirkung, jetzt mit C-5, erreicht. Ein solcher Prozeß führt zwangsläufig zu der beobachteten Inversion²³⁾. Die Selektivität des Diradikals wird also von seiner Entstehungsgeschichte beeinflusst werden. Solche Diradikale sind damit nur noch bedingt als Intermediärprodukte zu klassifizieren²⁴⁾. Wir sind zur Zeit damit beschäftigt, diese Hypothese durch unabhängige Generierung des Diradikals zu überprüfen.

Unser besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. *W. R. Roth*, der uns mit Programmen für die Simulationsrechnungen und bei ihrer Durchführung behilflich war. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Schmp. und Sdp.: unkorrigiert. – IR-Spektren: Gitterspektrometer 325 (Perkin-Elmer). – ¹H-NMR-Spektren: 60 MHz, Modell A-60 D und NV-14 (Varian), chem. Verschiebungen mit TMS als innerem Standard, $\tau = 10$ ppm. – Massenspektren: Modell CH-5 (Varian-MAT) bei 70 eV. – UV-Spektren: Modell Cary 17 (Varian). – GC-Analysen: F-22 (Perkin-Elmer), Säule A: 50-m-Dünnsfilm-Stahlkapillarsäule ($\varnothing_i = 0.25$ mm), belegt mit Siliconöl DC 200, Säule B: 1.8 m $1/8''$, 10% DEGS, Trägermaterial Chromosorb P 45/60 mesh, Säule C: 50-m-Dünnsfilm-Stahlkapillarsäule ($\varnothing_i = 0.25$ mm), belegt mit fluoriertem Siliconöl FS 1265, Trägergas: Helium, Strömung: bei Säule B 30 ml/min, bei Säule A und C 1 ml/min, Teilungsverhältnis 1:50; quantitative Auswertung der GC-Analysen mit Minigrator (Spectra-Physics). – GC-Trennungen: Modell 90 P (Varian), Säule D: 2.5 m $1/4''$, 20% DEGS, Trägermaterial Chromosorb P 60/80 mesh, Säule E: 3 m $1/4''$, 10% Siliconöl DC 200, Trägermaterial Chromosorb PA/W DMCS 60/80 mesh, Säule F: 4 m, 20% fluoriertes Siliconöl FS 1265, Trägermaterial Chromosorb P 60/80 mesh, Trägergas: Helium, Strömung: 40 ml/min. – HPLC-Trennungen: Pumpe (solvent delivery system) Modell 6000 A (Waters), Injektionssystem Modell U 6 K (Waters), UV-Detektor Modell

153 (254 nm) (Altex), Differential Refraktometer (Waters), Säule G: 28 cm, $\varnothing_a = 3/8''$, gefüllt mit LiChrosorb Si 60. 10 μm (Merck), Strömung 7 ml/min. – Drehwinkel: Polarimeter 141 (Perkin-Elmer), Konzentration in g Substanz pro ml Lösung. – Die Thermolysen wurden in einem Lauda-Ölbad-Thermostaten ausgeführt, der mit einer Universalregelbox R 10 und PTR-20 (Lauda) gesteuert wird. Zur Temperaturmessung diente ein digitales Widerstandsthermometer TM 15 (Mettler). Die Temperaturkonstanz betrug 0.1 °C.

Thermolyse von *racem*-3

a) Die mit Argon gesättigte Lösung von 3.0 g (16.8 mmol) **3** in 30 ml Benzol wird in einer abgeschmolzenen Ampulle 8 h bei 180.0 °C erhitzt. Nach der GC-Analyse [Säule A, 110 °C: 4 Peaks (Retentionszeit [min]): **6** (40.0), **5** und **8** (42.5), **3** (45.8), **7** (49.2), Säule B, 130 °C: 3 Peaks: **8** (15.7), **3**, **5** und **7** (20.3), **6** (22.3)] besteht das Thermolysat aus den Produkten **3**, **5**, **6**, **7** und **8** im Verhältnis 67:22:4:4:3. Das i. Vak. destillierte Thermolysegemisch wird mit Hilfe der HPLC (Säule G, Laufmittel: Isooctan/Ether 99:1) in 4 Fraktionen aufgetrennt. Die 1. Fraktion (Retentionszeit [min]: 4.9) besteht aus dem Gemisch von **7** und **8**, die 2. (9.1) aus **3**, die 3. (10.6) aus **5** und die 4. (21.0) aus **6**. Die 1. Fraktion wird mit GC (Säule D, 130 °C) in **8** (23.5) und **7** (28.7) aufgetrennt. **7** und **8** sind als Dihydrobenzolderivate in reiner Form sehr luftempfindlich und werden bei der GC-Trennung bereits zu den entsprechenden Styrolderivaten oxidiert, wenn man sie nicht stets unter Inertgasatmosphäre beläßt. Zur Reindarstellung von **7** und **8** wurden daher die GC-Aufgangröhrchen zusätzlich mit einem Argonstrom gespült. Ausb. 1.6 g (80.2%) **3**, 0.50 g (75.4%) **5**, 95 mg (79.2%) **6**, 54 mg (42.9%) **7**, 40 mg (41.7%) **8**.

3,7-Dimethylbicyclo[4.1.0]hepta-2,4-dien-7-carbonsäure-methylester \rightleftharpoons 3,7-Dimethyl-1,3,5-cycloheptatrien-7-carbonsäure-methylester (**5**): IR (CCl₄): 1720 (C=O), 1240 cm⁻¹ (C–O). – ¹H-NMR (CCl₄): $\tau = 3.83\text{--}4.33$ (m, 2-, 4-, 5-H), 6.35 (m, 1-, 6-H, OCH₃), 8.08 (s, 3-CH₃), 9.13 (s, 7-CH₃); unterschiedliche Resonanzfrequenzen für die Estermethylenwasserstoffe sowie die Wasserstoffe 1-, 6-H beobachtet man in [D₆]Benzol: $\tau = 3.88\text{--}4.43$ (m, 2-, 4-, 5-H), 6.12 (m, 1-, 6-H), 6.60 (s, OCH₃), 8.27 (s, 3-CH₃), 8.96 (7-CH₃); (CHFCl₂/CDCl₃ (4:1), –129 °C): $\tau = 4.58$ (m, 3,7-Dimethyl-1,3,5-cycloheptatrien-7-carbonsäure-methylester (**5c**), 1-, 6-H), 6.28 [s, 3,7t-Dimethyl-(1r-H, 6c-H)bicyclo[4.1.0]hepta-2,4-dien-7c-carbonsäure-methylester (**5a**), OCH₃], 6.49 (s, **5c**, OCH₃), 7.39 (s, breit, **5a**, 1-, 6-H), 7.93 (s, **5c**, 3-CH₃), 8.10 (s, **5a**, 3-CH₃), 8.30 (s, breit, **5c**, 7-CH₃), 9.32 (s, **5a**, 7-CH₃). Intensitätsverteilung: 37% **5a**, 63% **5c**. – UV (Cyclohexan) $\lambda_{\text{max}} = 273$ nm ($\epsilon = 2800$). – MS (70 eV): $m/e = 178$ (M⁺).

1,7-Dimethyl-1,3,5-cycloheptatrien-7-carbonsäure-methylester (**6c**): IR (CCl₄): 1730 (C=O), 1255, 1215 cm⁻¹ (C–O). – ¹H-NMR (CCl₄): $\tau = 3.63\text{--}4.13$ (m, 2-, 3-, 4-, 5-H), 4.91 (d, 6-H, $J_{5,6} = 9.0$ Hz), 6.52 (s, OCH₃), 8.09 (s, 1-CH₃), 8.69 (s, 7-CH₃); (CHFCl₂/CDCl₃ (4:1), –123 °C): $\tau = 4.67$ (d, 6-H, $J_{5,6} = 10.0$ Hz), 6.50 (s, OCH₃), 7.87 (s, 1-CH₃), 8.07 (s, breit, 7-CH₃). – UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 270$ nm ($\epsilon = 4000$). – MS (70 eV): $m/e = 178$ (M⁺).

α -(3-Methyl-2,5-cyclohexadien-1-yl)acrylsäure-methylester (**7**): IR (CCl₄): 1725 (C=O), 1250 cm⁻¹ (C–O). – ¹H-NMR (CCl₄): $\tau = 3.83$ (d, β -H₂, $J = 1.5$ Hz), 4.32, 4.51, 4.63 (m, β -H_E, 2-, 5-, 6-H), 6.09 (m, 1-H), 6.30 (s, OCH₃), 7.50 (d, 4-, 4-H, $J_{1,4} = 8.0$ Hz), 8.33 (m, 3-CH₃). – MS (70 eV): $m/e = 178$ (M⁺).

α -(2-Methyl-2,5-cyclohexadien-1-yl)acrylsäure-methylester (**8**): IR (CCl₄): 1725 (C=O), 1250 cm⁻¹ (C–O). – ¹H-NMR (CCl₄): $\tau = 3.78$ (d, β -H₂, $J = 1.5$ Hz), 4.36, 4.50 (m, β -H_E, 3-, 5-, 6-H), 6.14 (t, 1-H, $J_{1,4} = 7.0$ Hz), 6.34 (s, OCH₃), 7.40 (m, 4-, 4-H), 8.42 (m, 2-CH₃). – MS (70 eV): $m/e = 178$ (M⁺).

b) Proben von 5 μl **3** in 100 μl Benzol werden unter Argon in kleinen Ampullen eingeschmolzen und bei 180.0 °C im Ölbadthermostaten thermolysiert. Die für verschiedene Zeiten gaschromatographisch ermittelte Produktverteilung ist in Tab. 5 angegeben.

Tab. 5. Thermolyse von **3** (180.0°C, Benzol)^{a)}

Zeit [min]	Produktverteilung [%]				
	3	5	6	7	8
45	92	3	3	1	1
107	84	7	5	2	2
240	77	12	5	4	3
300	73	16	5	3	3
480	67	22	4	4	3
1048	54	33	4	7	3
1505	51	36	3	7	3
2297	49	39	3	7	2
2892	49	39	3	7	2

^{a)} Bei längeren Thermolysezeiten lagert sich das Gemisch der Produkte **3**, **5** bis **8** irreversibel zu zwei neuen Produkten um (GC: Säule B 140°C, Retentionszeiten 24.9 und 26.8 min). Aufgrund der ¹H-NMR-Spektren handelt es sich bei den gaschromatographisch abgetrennten Verbindungen (Säule D, 140°C) um isomere α -Tolylpropionsäure-methylester, die sich lediglich in der Stellung der Substituenten am Benzolring voneinander unterscheiden. Die Spektren sind bis auf die chemische Verschiebung der am Phenylring gebundenen Methylgruppe [$\tau = 7.64$ (s), 7.68 (s)] sowie die Aufspaltung des Signals der vier Phenylwasserstoffe [$\tau = 2.98$ (m), 2.93 (s)] deckungsgleich [$\tau = 6.40$ (s, OCH₃), 6.43 (q, CH-CH₃, $J = 7.0$ Hz), 8.58 (d, CH-CH₃)].

Thermolyse von racem.-6: Proben von 5 μ l **6** in 100 μ l Benzol werden unter Argon in kleinen Ampullen eingeschmolzen und bei 180.0°C im Ölbadthermostaten thermolysiert. Die für verschiedene Zeiten gaschromatographisch ermittelte Produktverteilung ist in Tab. 6 angegeben.

Tab. 6. Thermolyse von **6** (180.0°C, Benzol)

Zeit [min]	Produktverteilung [%]				
	3	5	6	7	8
5	10		90		
10	17		83		
15	24		75		1
20	32		66		2
25	36		62		2
30	41		56		3
35	47		50		3
40	50		47		3
308	73	15	5	4	3

Thermolyse von racem.-7: Die mit Argon gesättigte Lösung von ca. 15 μ l **7** in ca. 300 μ l CCl₄ wird im NMR-Röhrchen eingeschmolzen und bei 180.0°C im Ölbadthermostaten thermolysiert. Die in Tab. 7 angegebene Produktverteilung wurde jeweils ¹H-NMR-spektroskopisch durch Integration der Signale bei $\tau = 7.50$ (d, **7**), 8.08 (s, **3** + **5**), 8.33 (m, **7**), 9.13 (s, **5**), 9.24 (s, **3**) ermittelt.

Thermolyse von racem.-8: Wie vorstehend. ¹H-NMR-Integration der Signale bei $\tau = 3.78$ (d, **8**), 6.52 (s, **8**), 8.42 (m, **8**), 8.69 (s, **6**), 9.24 (s, **3**).

Tab. 7. Thermolyse von **7** (180.0°C, CCl₄)

Zeit [min]	Produktverteilung [%]		
	3	5	7
20	4	5	92
40	7	8	84
60	10	11	79
80	12	13	75
100	14	16	70
120	17	18	65
160	21	23	56
200	22	27	51
260	27	29	44

Tab. 8. Thermolyse von **8** (180.0°C, CCl₄)

Zeit [min]	Produktverteilung [%]		
	3	6	8
20	14	3	83
40	27	3	70
60	34	4	62
80	43	4	53
120	51	5	44
160	63	6	31

Bestimmung spezifischer Geschwindigkeitskonstanten: Aus der in Tab. 5 aufgeführten Produktverteilung der Thermolyse von **3** bei kleinem Umsatz nach 45 min lassen sich mit Hilfe des kinetischen Ansatzes für irreversible Parallelreaktion 1. Ordnung die folgenden spezifischen Geschwindigkeitskonstanten abschätzen.

$$\Sigma k_3 = 1/t \ln \frac{[\mathbf{3}]_0}{[\mathbf{3}]_t} = 3.25 \cdot 10^{-5} [\text{s}^{-1}]$$

$$k_{3,5} = \frac{\Sigma k_3 \cdot [\mathbf{5}]_t}{[\mathbf{3}]_0 - [\mathbf{3}]_t} = 1.24 \cdot 10^{-5} [\text{s}^{-1}]$$

$$k_{3,7} = \frac{\Sigma k_3 \cdot [\mathbf{7}]_t}{[\mathbf{3}]_0 - [\mathbf{3}]_t} = 0.35 \cdot 10^{-5} [\text{s}^{-1}]$$

$$k_{3,8} = \frac{\Sigma k_3 \cdot [\mathbf{8}]_t}{[\mathbf{3}]_0 - [\mathbf{3}]_t} = 0.46 \cdot 10^{-5} [\text{s}^{-1}]$$

Aus den in Tab. 6, 7 und 8 aufgeführten Thermolyseergebnissen wurden aufgrund der Gleichgewichtslage der Produkte **3**, **5**, **6**, **7** und **8** die folgenden spezifischen Geschwindigkeitskonstanten mit Hilfe des kinetischen Ansatzes für irreversible Parallelreaktionen 1. Ordnung ermittelt. Die angegebenen Fehler sind Standardfehler, die sich bei der Auswertung nach der „kleinsten Fehlerquadratmethode“ ergeben.

$$(k_{6,3} + k_{6,8}) = (3.13 \pm 0.13) \cdot 10^{-4} [\text{s}^{-1}]$$

$$(k_{7,3} + k_{7,8}) = (5.19 \pm 0.14) \cdot 10^{-5} [\text{s}^{-1}]$$

$$(k_{8,3} + k_{8,6}) = (1.13 \pm 0.05) \cdot 10^{-4} [\text{s}^{-1}]$$

$$k_{7,3} = \frac{(k_{7,3} + k_{7,8})}{1 + [\mathbf{5}]_t/[\mathbf{3}]_t} = 2.41 \cdot 10^{-5} [\text{s}^{-1}]$$

$$k_{7,5} = \frac{(k_{7,3} + k_{7,8})}{1 + [\mathbf{3}]_t/[\mathbf{5}]_t} = 2.78 \cdot 10^{-5} [\text{s}^{-1}]$$

$$k_{8,3} = \frac{(k_{8,3} + k_{8,6})}{1 + [\mathbf{6}]_t/[\mathbf{3}]_t} = 9.32 \cdot 10^{-5} [\text{s}^{-1}]$$

$$k_{8,6} = \frac{(k_{8,3} + k_{8,6})}{1 + [\mathbf{3}]_t/[\mathbf{6}]_t} = 1.88 \cdot 10^{-5} [\text{s}^{-1}]$$

Die übrigen Geschwindigkeitskonstanten wurden mit Hilfe der Gleichgewichtskonzentrationen von **3**, **5** bis **8** folgendermaßen berechnet:

$$k_{5,7} = ([7]_{\infty} \cdot (k_{7,3} + k_{7,5}) - [3]_{\infty} \cdot k_{3,7}) \cdot \frac{1}{[5]_{\infty}} = 0.48 \cdot 10^{-5} [\text{s}^{-1}]$$

$$k_{5,3} = ([3]_{\infty} \cdot k_{1,2} + [7]_{\infty} \cdot k_{7,5} - [5]_{\infty} \cdot k_{5,7}) \cdot \frac{1}{[5]_{\infty}} = 1.56 \cdot 10^{-5} [\text{s}^{-1}]$$

$$k_{3,6} = ([6]_{\infty} \cdot (k_{6,3} + k_{6,8}) - [8]_{\infty} \cdot k_{8,6}) \cdot \frac{1}{[3]_{\infty}} = 1.91 \cdot 10^{-5} [\text{s}^{-1}]$$

$$k_{6,8} = ([8]_{\infty} \cdot (k_{8,3} + k_{8,6}) - [3]_{\infty} \cdot k_{3,8}) \cdot \frac{1}{[6]_{\infty}} = 0.48 \cdot 10^{-5} [\text{s}^{-1}]$$

$$k_{6,3} = (k_{6,3} + k_{6,8}) - k_{6,8} = 3.08 \cdot 10^{-4} [\text{s}^{-1}]$$

Thermolyse von **9**

a) Die mit Argon gesättigte Lösung von 2.0 g (12.2 mmol) **9**¹⁾ in 10 ml Benzol wurde in einer abgeschmolzenen Ampulle 30 h bei 180.0°C im Ölbadthermostaten erhitzt. Nach der GC-Analyse (Säule A, 125°C) besteht das Thermolysat aus 84% **9** (Retentionszeit [min]: 32.6), 5.5% **10** (37.4) und 10.5% **11**²⁾ (29.0). **10** wurde aus diesem Gemisch mit GC (Säule E, 140°C) unter den bei der Trennung von **7** und **8** beschriebenen Vorsichtsmaßnahmen abgetrennt. Ausb. 57 mg (51.8%) **10** (GC-Reinheit 93% neben 7% **9**).

α -(2,5-Cyclohexadien-1-yl)acrylsäure-methylester (**10**): ¹H-NMR ([D₆]Benzol): $\tau = 3.73$ (d, β -H₂, $J = 1.0$ Hz), 4.34 (m, 2-, 3-, 5-, 6-H), 4.50 (t, β -H_E), 5.93 (t, 1-H, $J_{1,4} = 8.5$ Hz), 6.58 (s, OCH₃), 7.54 (d, 4-, 4-H).

b) Die mit Argon gesättigte Lösung von ca. 30 mg **9** in ca. 0.3 ml [D₆]Benzol wird in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen bei 180.0°C im Ölbadthermostaten in den in Tab. 9 angegebenen Zeitintervallen erhitzt. Das Verhältnis von **9** und **11** wird jeweils durch Integration der Methylsignale von **9**, $\tau = 8.93$ (s, 7-CH₃), und **11**, $\tau = 8.58$ (d, CH-CH₃, $J = 7.5$ Hz) ermittelt. Da die Gleichgewichtseinstellung **9** \rightleftharpoons **10** relativ schnell zur Isomerisierung **9** \rightarrow **11** erfolgt, kann die Geschwindigkeitskonstante $k_{9,11}$ mit Hilfe des kinetischen Ansatzes für irreversible Reaktionen 1. Ordnung ermittelt werden.

$$k_{9,11} = (9.42 \pm 0.33) \cdot 10^{-7} [\text{s}^{-1}]$$

Tab. 9. Thermolyse von **9** (180.0°C, [D₆]Benzol)

Zeit [min]	Produktverhältnis	
	9	11
1606	90	: 10
4259	78	: 22
8487	60	: 40
10177	56	: 44

Tab. 10. Thermolyse von **10** (180.0°C, Benzol)

Zeit [min]	Produktverteilung [%]	
	9	10
0	7	93
21	85	15
40	78	22
62	70	19
91	61	39
2820	6	82 ^{a)}

^{a)} + 12% **11**.

Thermolyse von 10: Proben von 2 μl **10** in 50 μl Benzol (Argon-Atmosphäre) wurden bei 180.0°C thermolysiert und mit GC analysiert (Säule A, 125°C). Aufgrund der Gleichgewichtslage von **9** und **10** konnte die Geschwindigkeitskonstante $k_{10,9}$ mit Hilfe des kinetischen Ansatzes 1. Ordnung bestimmt werden. $k_{9,10}$ ergab sich dann aus dem Gleichgewichtsverhältnis $[\mathbf{9}]_{\infty}:[\mathbf{10}]_{\infty}$, das aus der Thermolyse von **9** (30 h, 94:6) und der Thermolyse von **10** (47 h, 93:7) zu 93.5:6.5 berechnet wurde.

$$k_{10,9} = (7.80 \pm 0.13) \cdot 10^{-5} [\text{s}^{-1}] \quad k_{9,10} = (5.42 \pm 0.28) \cdot 10^{-6} [\text{s}^{-1}]$$

Thermolyse von (-)-3: Die mit Argon gesättigte Lösung von 3.0 g (16.8 mmol) (-)-3 $[\alpha_{D}^{25} = -191.0^\circ, \alpha_{404}^{25} = -630.6^\circ$ (in Substanz), $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelte optische Reinheit o. R. $\geq 98\%$]¹¹ in 30 ml Benzol wird 5.0 h bei 180.0°C erhitzt. Das Gemisch der Thermolyseprodukte wird wie bei der Thermolyse von (\pm)-3 analysiert (s. Tab. 5) und aufgetrennt. Ausb. 1.8 g (81.8%) (-)-3 $[\alpha_{D}^{25} = -186.0^\circ, \alpha_{404}^{25} = 613.9^\circ$ (in Substanz)], 0.35 g (72.9%) (-)-5 $[\alpha_{D}^{25} = -4.6^\circ, \alpha_{404}^{25} = -13.5^\circ$ (in Substanz)], 0.11 g (78.0%) (-)-6 $[\alpha_{D}^{25} = -32.9^\circ, \alpha_{404}^{25} = -116.4^\circ$ (in Substanz)], 45 mg (46.9%) optisch aktives **7**, 30 mg (45.5%) optisch aktives **8**.

Die optische Reinheit der Thermolyseprodukte (-)-3, (-)-5 und (-)-6 wurde jeweils $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch in Gegenwart des chiralen Europiumkomplexes **12** bestimmt. Zuvor wurde die Aufspaltung enantiomerer Wasserstoffe der racem. Verbindungen (\pm)-5 und (\pm)-6 durch Zugabe von **12** festgelegt, analog dem beschriebenen Verfahren für (\pm)-3 und (-)-3¹¹. Nach Zugabe von **12** [ca. 0.75 Moläquiv. bei (-)-3, ca. 1.0 Moläquiv. bei (\pm)-5 und (-)-5, ca. 0.8 Moläquiv. bei (\pm)-6 und (-)-6] findet man außer der induzierten, paramagnetischen Verschiebung der Signale jeweils Aufspaltung der enantiomeren Estermethylnsignale sowie bei den Isomeren **3** und **5** zusätzliche Aufspaltung der vinylnischen Methylwasserstoffe. Die unter den angegebenen Bedingungen erreichte Aufspaltung betrug im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CCl_4) von

- a) Thermolyseprodukt (-)-3: $\tau = 6.26$ (s, OCH_3) \rightarrow 2.58 (s), 2.80 (s) (Intensität 0.98:0.02). $\tau = 8.08$ (s, 2- CH_3) \rightarrow 7.55 (s), 7.67 (s) (Intensität 0.02:0.98).
- b) (\pm)-5: $\tau = 6.60$ (s, OCH_3) \rightarrow -1.20 (s), -1.14 (s) (Intensität 0.50:0.50).
- c) (-)-5: $\tau = 6.60$ (s, OCH_3) \rightarrow -1.23 (s), -1.17 (s) (Intensität 0.18:0.82).
- d) (\pm)-6: $\tau = 6.52$ (s, OCH_3) \rightarrow 2.93 (s), 2.99 (s) (Intensität: 0.50:0.50), 8.09 (s, 1- CH_3) \rightarrow 5.42 (s), 5.48 (s) (Intensität 0.50:0.50).
- e) (-)-6: $\tau = 6.52$ (s, OCH_3) \rightarrow 2.39 (s), 8.09 (s, 1- CH_3) \rightarrow 5.12 (s).
- f) (-)-6 + ca. 0.3 Moläquiv. (\pm)-6: $\tau = 6.52$ (s, OCH_3) \rightarrow 2.09 (s), 2.19 (s) (Die Intensität der Signale läßt sich hier nicht exakt bestimmen, da ihre chemischen Verschiebungen teilweise mit denen der Vinylwasserstoffe gleich sind, jedoch absorbieren die Wasserstoffe von (-)-6 bei tieferem Feld.), 8.09 (s, 1- CH_3) \rightarrow 4.96 (s), 5.05 (s) (Intensität 0.14:0.86).

Thermolyse von optisch aktivem 7: Die mit Argon gesättigte Lösung von 45 mg (0.25 mmol) **7** in 0.5 ml $[\text{D}_6]$ Benzol wird 381 min bei 180.0°C im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen thermolysiert. Die Produktverteilung wird durch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Integration der Signale bei $\tau = 7.30$ (m, 3, 1-, 6-H), 7.93 (d, 7, 4-, 4-H), 8.75 (s, breit, 7, 3- CH_3), 9.22 (s, 5, 7- CH_3) und 9.30 (s, 3, 7- CH_3) zu 35% **3**, 37% **5** und 28% **7** ermittelt. Die beiden ersten Produkte werden mit Hilfe der HPLC abgetrennt. Ausb. 12 mg (76.4%) **3**, 13 mg (77.5%) **5**. Der Drehsinn und die optische Reinheit von **3** und **5** werden wiederum wie im vorhergehenden Versuch mit Hilfe des chiralen Europiumkomplexes **12** ermittelt.

- a) (-)-3: $\tau = 6.26$ (s, OCH_3) \rightarrow 2.80 (s), 3.04 (s) (Intensität 0.94:0.06), 8.08 (s, 2- CH_3) \rightarrow 7.55 (s), 7.66 (s) (Intensität 0.07:0.93). %
- b) (-)-5: $\tau = 6.60$ (s, OCH_3) \rightarrow -2.50 (s), -2.45 (s) (Intensität 0.26:0.74).

Thermolyse von (+)-3 im Strömungssystem: Die Lösung von 1.0 g (5.6 mmol) (+)-3 $[\alpha_{D}^{25} = +333.8^\circ$ (CCl_4 , $c = 0.0062$) o. R. = 53%) in 2 ml Pentan wird in Portionen von 50 μl in einem

Strömungssystem, bestehend aus einem Injektorblock (Temp. 190°C) und einer beheizten Stahlkapillare (Länge 1 m, $\varnothing_1 = 2$ mm, Temp. 290°C, Trägergas Argon, 25 ml/min) pyrolysiert²⁶⁾. Das Pyrolysat wird, wie beschrieben, analysiert (63% 3, 24% 5, 6% 6, 4% 7, 3% 8). Die optischen Reinheiten der getrennten Produkte wurden ¹H-NMR-spektroskopisch unter den schon angegebenen Bedingungen ermittelt.

a) (+)-3, $[\alpha]_{404}^{25} = +325.7^\circ$ (CCl₄, $c = 0.0108$): $\tau = 6.26$ (s, OCH₃) \rightarrow 2.48 (s), 2.70 (s) (Intensität 0.24:0.76); 8.08 (s, 2-CH₃) \rightarrow 7.52 (s), 7.65 (s) (Intensität 0.76:0.24).

b) (+)-5, $[\alpha]_{404}^{25} = +12.5^\circ$ (CCl₄, $c = 0.0061$): $\tau = 6.60$ (s, OCH₃) \rightarrow 0.28 (s), 0.33 (s) (Intensität 0.64:0.36).

c) (+)-6, $[\alpha]_{404}^{25} = +59.8^\circ$ (CCl₄, $c = 0.0058$): $\tau = 6.52$ (s, OCH₃) \rightarrow 2.98 (s), 3.03 (s) (Intensität 0.25:0.75), $\tau = 8.09$ (s, 1-CH₃) \rightarrow 5.46 (s), 5.53 (s) (Intensität 0.75:0.25).

Thermolyse von (+)-5: Die mit Argon gesättigte Lösung von 20 mg (0.11 mmol) (+)-5, $[\alpha]_{404}^{25} = +12.5^\circ$ (CCl₄, $c = 0.0061$), o. R. = 28%, in 0.3 ml Benzol wird 337 min bei 180.0°C thermolysiert (Produktverteilung: 22% 3, 71% 5, 1% 6, 6% 7). Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen, und die optische Reinheit der Produkte 3 und 5 wird unmittelbar aus dem Gemisch ¹H-NMR-spektroskopisch in CCl₄ mit Hilfe von 12 ermittelt. (+)-3: o. R. = 18%, (+)-5: 8%.

Thermolyse von (+)-3: Drei Proben von je 0.50 g (2.8 mmol) (+)-3, $[\alpha]_{404}^{25} = +290.9^\circ$ (CCl₄, $c = 0.0058$), in 5 ml Benzol werden bei 180.0°C in den in Tab. 11 angegebenen Zeitintervallen thermolysiert. Nach jeder Thermolyse wird der in Tab. 11 aufgeführte, spezifische Drehwinkel des abgetrennten (+)-3 bestimmt.

Tab. 11. Racemisierung von (+)-3, $[\alpha_0]_{404}^{25} = +290.9^\circ$ (CCl₄, $c = 0.0058$), 180.0°C, in Benzol

Zeit [min]	$[\alpha]_{404}^{25}$ (CCl ₄) [°]	c	o. A. ^{a)} [%]
1048	+236.8	0.0060	81
2309	+138.8	0.0054	48
3901	+66.5	0.0057	23

^{a)} o. A. = opt. Ausb. = $100 \cdot [\alpha]/[\alpha_0]$.

Synthese von 1,7-, 2,7- und 3,7-Dimethyl-1,3,5-cycloheptatrien-7-carbonitril (14, 4 und 13): Zu 5.0 g (38.1 mmol) 7-Methyl-1,3,5-cycloheptatrien-7-carbonitril (15) gibt man 15 ml Bortrifluorid-Etherat und 0.5 ml Wasser. Die gerührte Mischung wird ca. 10 min unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. gibt man 400 ml wasserfreien Ether hinzu. Das sich ausscheidende braune Öl wird abgetrennt²⁷⁾ und ohne weitere Reinigung in 50 ml Wasser emulgiert. Zu der gerührten Emulsion tropft man bei 0°C eine Lösung von 2.5 g (51.0 mmol) Natriumcyanid in 10 ml Wasser. Die Reaktionsmischung wird fünfmal mit je 10 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte werden mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und i. Wasserstrahlvak. eingengt. Der Rückstand wird i. Vak. destilliert. Ausb. 3.0 g (60%), Sdp. 40–45°C/0.05 Torr (Badtemp. 60–70°C). Das Destillat besteht laut GC (Säule C, Temp. 130°C) aus 3 Verbindungen im Verhältnis (Retentionszeit [min]) 67% (36.0), 25% (40.0), 8% (44.5). Das Hauptprodukt wurde gaschromatographisch (Säule F, Temp. 120°C) abgetrennt und als 1-Methyl-1,3,5-cycloheptatrien-7-carbonitril identifiziert: IR (CCl₄): 2240 (C≡N), 1620 cm⁻¹ (C=C), ¹H-NMR (CCl₄): $\tau = 3.20$ bis 4.00 (m, 2-, 3-, 4-, 5-H), 4.61 (q, 6-H, $J_{5,6} = 9.0$, $J_{6,7} = 6.5$ Hz), 7.08 (d, 7-H), 7.76 (s, 1-CH₃). – MS (70 eV): $m/e = 131$ (M⁺).

Zu der gerührten Lösung von 2.1 g (16.7 mmol) des destillierten Gemisches aus dem vorhergehenden Versuch und von 1.95 g (16.7 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (TMEDA) in

25 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) werden bei -78°C unter Argon innerhalb von 30 min 15 ml einer 1.5 M n-Butyllithium-Hexan-Lösung getropft. Zu der dunkelgrünen Reaktionsmischung tropft man nach weiteren 30 min bei gleicher Temp. 3.5 g (25.0 mmol) Methyljodid und rührt über Nacht, ohne das Kältebad zu entfernen. Schon bei der Zugabe des Methyljodids entfärbt sich die Reaktionsmischung und wird schließlich hellgelb. Am nächsten Tag werden ca. 25 ml Wasser hinzugegossen, dann wird mit Ether aufgearbeitet. Ausb. 1.6 g (69%), Sdp. $45-50^{\circ}\text{C}/0.05$ Torr (Badtemp. $70-80^{\circ}\text{C}$). Das Destillat besteht laut GC (Säule C, Temp. 120°C) aus drei Verbindungen im Verhältnis (Retentionszeit [min]) 82% (62.0), 11% (66.0), 7% (80.0), die mit Hilfe von HPLC (Säule G, Laufmittel Isooctan/Ether 95.5:0.5) aufgetrennt und an Hand ihrer Spektren als **14**, **13** und **4** identifiziert wurden. Ausb. 1.1 g (83.3%) **14** (HPLC: Retentionszeit [min] 15.2), 0.14 g (79.5%) **13** (18.6), 0.08 g (76.9%) **4** (20.8).

1,7-Dimethyl-1,3,5-cycloheptatrien-7-carbonitril (14): IR (CCl_4): 2230 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1630 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 3.40-4.00$ (m, 2-, 3-, 4-, 5-H), 5.08 (d, 6-H, $J_{5,6} = 9.0$ Hz), 7.95 (s, 1- CH_3), 8.58 (s, 7- CH_3). – UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 270\text{ nm}$ ($\epsilon = 3920$). – MS (70 eV): $m/e = 145$ (M^+).

3,7-Dimethyl-1,3,5-cycloheptatrien-7-carbonitril (13): IR (CCl_4): 2230 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1630 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 3.36-4.00$ (m, 2-, 4-, 5-H), 5.26 (d, 1-, 6-H, $J_{1,2} = J_{5,6} = 9.0$ Hz), 7.88 (s, 3- CH_3), 8.42 (s, 7- CH_3). – UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 263\text{ nm}$ ($\epsilon = 3630$). – MS (70 eV): $m/e = 145$ (M^+).

1,7-Dimethyl-1,3,5-cycloheptatrien-7-carboxamid (14, CONH₂ statt CN): Die gerührte Mischung von 100 mg (0.69 mmol) **14**, 2 ml 25proz. Natronlauge und 2 ml Ethanol wird 4 d unter Rückfluß erhitzt. Die auf Raumtemp. abgekühlte Lösung wird in 5 ml Wasser geschüttet. Dann wird mit Ether aufgearbeitet und vom Rückstand bei $50^{\circ}/0.01$ Torr das unumgesetzte Nitril abdestilliert. Ausb. 80 mg (71.2%) **14** (CONH₂ statt CN).

IR (CCl_4): 3560, 3470 (N-H, unassoziert), 3400–3120 (N-H, assoziiert), 1675 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 3.50-5.10$ (m, 2-, 3-, 4-, 5-H, NH₂), 4.97 (d, 6-H, $J_{5,6} = 9.0$ Hz), 7.95 (s, 1- CH_3), 8.43 (s, 7- CH_3). – MS (70 eV): $m/e = 163$ (M^+).

Thermolyse von **4**

a) 1.5 g (+)-**4**, $\alpha_{404}^{25} = +215.4^{\circ}$ (in Substanz), $[\alpha]_{404}^{25} = +75.7^{\circ}$ (CCl_4 , $c = 0.0196$), werden bei 0.01 Torr durch ein auf 340°C geheiztes Quarzrohr (Länge 50 cm, $\varnothing_1 = 1.5$ cm) destilliert. Das Destillat besteht laut GC unter den oben angegebenen Bedingungen aus 84% **4**, 5% **13**, 5% **14**. Die restlichen 6% verteilen sich auf zwölf weitere Produkte (jedes Produkt $\leq 1.5\%$). Die präparative Trennung der drei Hauptprodukte erfolgte wiederum mit Hilfe der HPLC. Ausb. 1.1 g (87.4%) (+)-**4** (GC-Reinheit 99%, $[\alpha]_{404}^{25} = +71.1^{\circ}$, CCl_4 , $c = 0.0050$); 50 mg (70.9%) (+)-**13** (Schmp. $33-34^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_{579}^{25} = +5.3^{\circ}$, CCl_4 , $c = 0.0070$); 50 mg (68.0%) (-)-**14** ($[\alpha]_{404}^{25} = -183.1^{\circ}$, CCl_4 , $c = 0.0105$).

Die Thermolyseprodukte (+)-**4** (50 mg, 0.34 mmol) und (+)-**13** (20 mg, 0.14 mmol) werden entsprechend der schon publizierten Vorschrift¹⁾ für (\pm)-**4** in die Ester (-)-**3** (49 mg, 79.8%, GC-Reinheit 98%, $[\alpha]_{404}^{25} = -611.2^{\circ}$, CCl_4 , $c = 0.0038$) und (-)-**5** (20 mg, 81.5%, GC-Reinheit 92%) übergeführt. Die optische Reinheit wurde wiederum mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelt. (-)-**3** (+ ca. 1.2 Moläquiv. **12**): $\tau = 6.26$ (s, OCH₃) \rightarrow -3.05 (s), 9.24 (s, 7- CH_3) \rightarrow 3.14 (s), 8.08 (s, 2- CH_3) \rightarrow 7.15 (s). Durch Zugabe von ca. 0.4 Moläquiv. (\pm)-**3** wurde sichergestellt, daß die enantiomeren Methylsignale jeweils unterschiedliche, chemische Verschiebungen besitzen [$\Delta\nu = 20$ (OCH₃), 2 (7- CH_3), 14 Hz (2- CH_3)]. Da im Spektrum von (-)-**3** keine Signale von (+)-**3** nachzuweisen sind, wurde ein Mindestwert für die optische Reinheit von (-)-**3** aus der Signalhöhe und dem Rauschpegel zu o. R. $\geq 96\%$ extrapoliert. (-)-**5** (+ ca. 1.2 Moläquiv. **12**): $\tau = 6.60$ (s, OCH₃) \rightarrow -1.23 (s), -1.27 (s) (Intensität 0.13:0.87).

20 mg (0.14 mmol) (–)-**14** werden, wie vorstehend beschrieben, in das Amid übergeführt (Ausb. 15 mg, 66.7%). Die optische Reinheit von **14** (CONH₂ statt CN) wurde wiederum mit Hilfe von **12** ermittelt. Zuvor wurde durch Zugabe von ca. 0.7 Moläquiv. **12** im Spektrum von (±)-**14** (CONH₂ statt CN) festgestellt, welche der enantiomeren Wasserstoffe unterschiedliche Resonanzfrequenzen besitzen.

a) (±)-**14** (CONH₂ statt CN): $\tau = 8.44$ (s, 7-CH₃) \rightarrow 5.55 (s), 5.63 (s) (Intensität 0.49:0.51).

b) optisch aktives **14** (CONH₂ statt CN): $\tau = 8.44$ (s, 7-CH₃) \rightarrow 4.18 (s), nach Zugabe von ca. 0.9 Moläquiv. (±)-**14** (CONH₂ statt CN): \rightarrow 3.98 (s), 4.05 (s) (Intensität: 0.69:0.31). Die optische Reinheit des Amids vor Zugabe von (±)-**14** (CONH₂ statt CN) läßt sich wieder aus der Signalhöhe und dem Rauschpegel zu o. R. \geq 81% angeben.

b) Die mit Argon gesättigte Lösung von 5 μ l (±)-**4** in 100 μ l Benzol wird 5 min auf 180.6°C erhitzt. Die GC-Analyse des Thermolysegemisches ergab 86% **4**, 3% **13** und 4% **14**. Die restlichen 7% verteilen sich auf die gleichen Produkte, die auch bei der Thermolyse von (+)-**4** im Strömungssystem beobachtet wurden. Aus dem Produktverhältnis von **4**, **13** und **14** können unter der Annahme, daß die Umlagerungen von **4** in **13** und **4** in **14** bei dem geringen Umsatz irreversibel sind, die Geschwindigkeitskonstanten $k_{4,13}$ und $k_{4,14}$ zu (0.9 bzw. 1.5) $\cdot 10^{-4}$ [s⁻¹] extrapoliert werden.

Literatur

- 1) I. Mitteil.: F.-G. Klärner, S. Yaslak und M. Wette, Chem. Ber. **110**, 107 (1977).
- 2) J. A. Berson und M. R. Willcott III, J. Am. Chem. Soc. **87**, 2751, 2752 (1965).
- 3) J. A. Berson, Acc. Chem. Res. **1**, 152 (1968), und dort zit. Lit.
- 4) R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. **81**, 797 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 781 (1969).
- 5) Über die Umlagerung von optisch aktivem **3** wurde in einer Kurzmitteilung berichtet, F.-G. Klärner, Angew. Chem. **86**, 270 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 268 (1974).
- 6) G. Schröder und J. F. M. Oth, Angew. Chem. **79**, 458 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 414 (1967).
- 7) J. C. Barborak, S. Chari und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **93**, 5275 (1971); L. A. Paquette, R. H. Meisinger und R. E. Wingard jr., J. Am. Chem. Soc. **95**, 2230 (1973).
- 8) Im ¹H-NMR-Spektrum von **10** ist die Multiplizität der dem 1,4-Dihydrobenzolteil zugeordneten Signale [$\tau = 4.34$ (m, 2-, 3-, 5-, 6-H), 5.93 (t, 1-H, ⁵J_{1,4} = 8.5 Hz), 7.57 (d, 4-, 4'-H)] der der entsprechenden Signale der 1,4-Dihydrobenzoesäure [$\tau = 4.17$ (m, 2-, 3-, 5-, 6-H), 6.28 (t, 1-H, ⁵J_{1,4} = 9.0 Hz), 7.33 (d, 4-, 4'-H)] sehr ähnlich. Herrn Dr. J. Altenbach, Universität Köln, danken wir für die Überlassung des ¹H-NMR-Spektrums der 1,4-Dihydrobenzoesäure.
- 9) H. Günther, NMR-Spektroskopie, S. 125, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
- 10) Zur besseren Übersicht werden in den Schemata 2, 3, 5 und 6 alle Cycloheptatrienformen fortgelassen, obwohl sich diese in allen Fällen im schnellen Gleichgewicht befinden.
- 11) Diskussion und Literaturhinweise zur Norcaradien-Cycloheptatrien-Valenzisomerisierung und Cycloheptatrien-Ringversion findet man in Lit.¹⁾
- 12) Tris[3-(2,2,3,3,4,4,4-heptafluor-1-oxidobutyliden)-(+)-campher-*O,O'*]europium(III), Willow Brook Laboratories, Inc. H. L. Goering, J. N. Eikenberry, G. S. Koerner und C. J. Latimer, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1493 (1974).
- 13) W. v. E. Doering und K. Sachdev, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1168 (1974), sowie bei J. J. Gajewski, R. J. Weber, R. Braun, M. L. Manion und B. Hymen, ebenda **99**, 816 (1977).
- 14) Bei den nicht identifizierten Produkten dürfte es sich um Nitril- und Wasserstoff-verschobene Produkte von **4**, **13** und **14** handeln, vgl. E. Ciganek, J. Am. Chem. Soc. **93**, 2207 (1971), und dort zit. Lit.
- 15) Die zu **4** und **13** unterschiedliche Reaktivität von **14** bei der Hydrolyse der Nitrilfunktion läßt sich auf die zusätzliche sterische Hinderung durch die vinylische Methylgruppe in der 1-Position zurückführen. Bei den Versuchen, **14** und **14** (CONH₂ statt CN) unter sauren Bedingungen zu hydrolysieren, beobachtete man Aromatisierung des [Norcaradien \rightleftharpoons Cycloheptatrien]-Systems.
- 16) J. E. Baldwin in Pericyclic Reactions, Vol. II, S. 286, Academic Press, New York, San Francisco, London 1977.

- ¹⁷⁾ Formal kann die beobachtete Stereochemie der Norcaradien-Norcaradien-Umlagerung das Ergebnis einer Subjacent-Orbitalsymmetrie-Kontrolle sein, die von *J. A. Berson* und *L. Salem*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 8917 (1972), und *J. A. Berson*, *Acc. Chem. Res.* **5**, 406 (1972), für sigma-trope 1,3-Kohlenstoffverschiebung postuliert wurde. Die beobachteten Gibbs-Aktivierungsenergien geben keinen Hinweis auf die Beteiligung eines solchen Prozesses. Jedoch ist er damit sicherlich nicht auszuschließen.
- ¹⁸⁾ Eine Diskussion und weitere Literaturhinweise findet man bei *F.-G. Klärner* und *M. Wette*, *Chem. Ber.* **111**, 282 (1978). Mit dem von *Baldwin*¹⁶⁾ vorgeschlagenen Reaktionsweg, der eine Norcaradien → Cycloheptatrien-Umlagerung beinhaltet, bei der im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt auch die Bindung C-6 – C-5 gespalten wird, ist der ausgeprägte Effekt von Substituenten in der 7-Position auf die Geschwindigkeit der Umlagerung nicht ohne weiteres zu erklären, s. a. *J. A. Berson*, *P. W. Grubb*, *R. A. Clark*, *D. R. Hartter* und *M. R. Willcott III*, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4076 (1967).
- ¹⁹⁾ Beispiele hierfür sind die Methylencyclopropan-Umlagerung, *J. J. Gajewski*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 7178 (1968); *W. v. E. Doering* und *H. D. Roth*, *Tetrahedron* **26**, 2825 (1970); *W. v. E. Doering* und *L. Birladeanu*, ebenda **29**, 499 (1973); *J. C. Gilbert* und *D. P. Higley*, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 2075, und der Zerfall von Δ^1 -Pyrazolinen, *T. C. Clarke*, *L. A. Wendling* und *R. G. Bergman*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2740 (1977), und dort zit. Lit., sowie [2 + 2]-Cycloadditionen, *R. Wheland* und *P. D. Bartlett*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4003 (1973), und dort zit. Lit.
- ²⁰⁾ *J. A. Horsley*, *Y. Jean*, *C. Moser*, *L. Salem*, *R. M. Stevens* und *J. S. Wright*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 279 (1972); weitere Berechnungen zum Trimethylen-Diradikal: *R. Hoffmann*, ebenda **90**, 1475 (1968); *P. J. Hay*, *W. J. Hunt* und *W. A. Goddard III*, ebenda **94**, 638 (1972); *H. Kollmar*, ebenda **95**, 966 (1973); *N. Bodor*, *M. J. S. Dewar* und *J. S. Wasson*, ebenda **94**, 9095 (1972); *A. K. Q. Siu*, *W. M. St. John 3rd*, und *E. F. Hayes*, ebenda **92**, 7249 (1970).
- ²¹⁾ *I. S. Y. Wang* und *M. Karplus*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 8160 (1973); *Y. Jean* und *X. Chapuisat*, ebenda **96**, 6911 (1974), und dort zit. Lit.
- ²²⁾ *J. D. Rynbrandt* und *B. S. Rabinovitch*, *J. Phys. Chem.* **74**, 4175 (1970); **75**, 2164 (1971), und *W. v. E. Doering* et al.²⁴⁾.
- ²³⁾ Nach semiempirischen MO-Berechnungen (MINDO/2) von *W. W. Schoeller*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1978 (1975), sollte der Inversionsprozeß lediglich um 1.4 kcal/mol gegenüber dem Retentionsprozeß begünstigt sein.
- ²⁴⁾ *W. v. E. Doering* und *K. Sachdev*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1168 (1974), **97**, 5512 (1975), haben solche Reaktionen, bei denen keine sich äquilibrierenden Zwischenstufen auftreten, als Synchronprozesse mit diradikalischen Übergangszuständen ("continuous diradicals") formuliert.
- ²⁵⁾ *K. Neure*, *Liebigs Ann. Chem.* **250**, 140 (1889).
- ²⁶⁾ Um sicher zu sein, daß die Umlagerung nicht bereits im Injektorblock stattfindet, wurde die Pyrolyse auch bei gleicher Injektor-temp. und tieferer Temp. der Stahlkapillare durchgeführt. Das Ausgangsmaterial (+)-**3** wurde bis zur Temp. von 220°C unverändert zurückgewonnen.
- ²⁷⁾ Die Reaktion wurde analog der Synthese von Tropylium-tetrafluoroborat aus 1,3,5-Cycloheptatrien-7-carbonitril und Bortrifluorid-Etherat durchgeführt. *M. J. S. Dewar* und *R. Pettit*, *J. Chem. Soc.* **1956**, 2026.