

## Thermische Umlagerungen von 8-Methoxybicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien und 8-Methoxybicyclo[5.1.0]oct-2-en

Wolfgang Kirmse\*, Rolf Kühr, Hans-Rüdiger Murawski,  
Friedrich Scheidt und Vera Ullrich

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

Eingegangen am 2. Juli 1979

Die Gleichgewichte  $2\mathbf{x} \rightleftharpoons 3\mathbf{e}$  und  $9\mathbf{x} \rightleftharpoons 11$  der Titelverbindungen zeigen einen geringen Einfluß von Methoxy-Substituenten auf die Stabilität des Cyclopropanrings. Reaktionen unter Beteiligung der gegenüberliegenden Cyclopropan-Bindung – die Butadienylcyclopropan-Umlagerung von  $2$  und die Homo-1,5-H-Verschiebung von  $9$  – werden durch Methoxygruppen nur mäßig beschleunigt. Die Vinylcyclopropan-Umlagerung  $9\mathbf{x} \rightarrow 10$  bestätigt den starken Methoxy-Effekt auf benachbarte Cyclopropan-Bindungen.

### Thermal Rearrangements of 8-Methoxybicyclo[5.1.0]octa-2,4-diene and 8-Methoxybicyclo[5.1.0]oct-2-ene

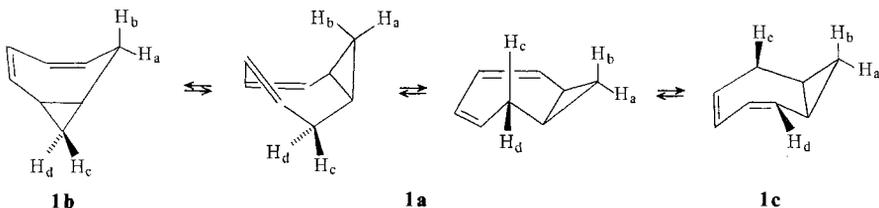
The equilibria  $2\mathbf{x} \rightleftharpoons 3\mathbf{e}$  and  $9\mathbf{x} \rightleftharpoons 11$  of the title compounds reveal a slight influence of methoxy substituents on the stability of cyclopropane rings. Reactions which involve the distal cyclopropane bond – the butadienylcyclopropane rearrangement of  $2$  and the homo-1,5-H shift of  $9$  – are but modestly accelerated by methoxy groups. The vinylcyclopropane rearrangement  $9\mathbf{x} \rightarrow 10$  confirms the strong methoxy effect on proximal cyclopropane bonds.

Die Geschwindigkeiten der Vinylcyclopropan-Umlagerung<sup>1)</sup>, der Methylencyclopropan-Umlagerung<sup>2)</sup> und der geometrischen Isomerisierung von Cyclopropan<sup>3)</sup> werden durch Alkoxy-Substituenten stark erhöht. Diese Beobachtungen erklärte man durch den radikalstabilisierenden Effekt von Alkoxygruppen, der auch in der geringeren C–C-Dissoziationsenergie von 1,2-Dimethoxyethan (71 kcal/mol)<sup>4)</sup> im Vergleich zu Ethan (88 kcal/mol) zum Ausdruck kommt. Für die Methylencyclobutan-Umlagerung und für die geometrische Isomerisierung von Cyclobutan fanden wir eine wesentlich geringere Beschleunigung durch Alkoxy-Substituenten als für die analogen Cyclopropan-Umlagerungen<sup>5)</sup>. Radikalstabilisierung reicht daher zur Erklärung des „Alkoxy-Effekts“ nicht aus; auch der Grundzustand gespannter Ringe wird möglicherweise durch Alkoxy-Substituenten verändert<sup>6)</sup>. Wir berichten hier über den Einfluß von Methoxygruppen auf die thermodynamische Stabilität von Cyclopropanen und auf die Reaktivität der gegenüberliegenden Bindung (in allen bisher untersuchten Modellen erfolgte Bruch der benachbarten C–C-Bindung).

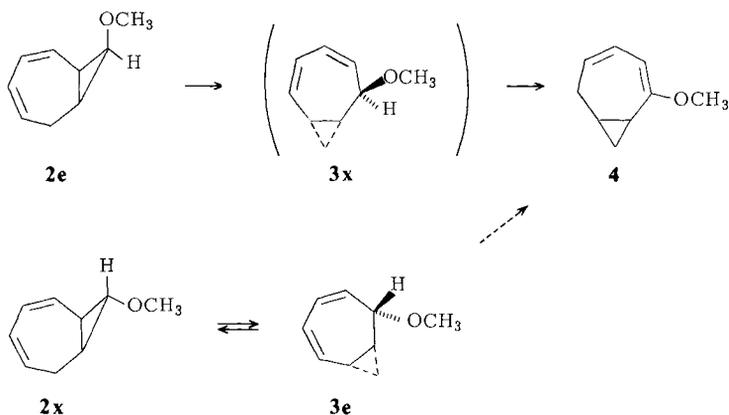
### 8-Methoxybicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien

Grimme und Doering<sup>7)</sup> verfolgten die degenerierte Umlagerung des Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-diens ( $1$ ) mit Hilfe von Deuterium-Markierung. Sie beobachteten zwei kon-

kurrierende Prozesse vergleichbarer Geschwindigkeit: a) eine Butadienylicyclopropan-Umlagerung, die über einen transoiden Übergangszustand verläuft und zum Austausch von 8-*endo*-H mit 6-*exo*-H führt (**1a**  $\rightleftharpoons$  **1b**), b) eine *endo,endo*-1,5-H-Verschiebung (**1a**  $\rightleftharpoons$  **1c**).



Durch Erhitzen von 8-*endo*-Methoxybicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (**2e**)<sup>8)</sup> in Cyclooctan auf 95–130 °C erhielten wir nicht das Produkt der Butadienylicyclopropan-Umlagerung, 6-*exo*-Methoxybicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (**3x**). Statt dessen wurde **2e** quantitativ in 2-Methoxybicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (**4**) umgewandelt. Die Konstitution des Enolethers **4** folgt aus dem IR-Spektrum ( $\nu_{C=C}$  1638 und 1605  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C-O}$  1228 und 1165  $\text{cm}^{-1}$ ) und dem NMR-Spektrum, das nur drei Vinylprotonen zeigt, davon eines bei  $\delta$  4.75. Offensichtlich erfolgt die 1,5-H-Verschiebung **3x**  $\rightarrow$  **4** rascher als die Butadienylicyclopropan-Umlagerung **2e**  $\rightarrow$  **3x**. Das ist nicht überraschend, da die verwandte 1,5-H-Verschiebung in 7-Methoxycycloheptatrien<sup>9,10)</sup> ebenfalls ca. 50mal rascher verläuft als in Cycloheptatrien<sup>11)</sup>. Die Geschwindigkeitskonstanten der Gesamtreaktion, **2e**  $\rightarrow$  **4**, können daher dem langsamsten Schritt, **2e**  $\rightarrow$  **3x**, zugeordnet werden (Tab. 1).



Die Thermolyse von 8-*exo*-Methoxybicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (**2x**)<sup>8)</sup> ergab in einer Gleichgewichtsreaktion 6-*endo*-Methoxybicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (**3e**). **2x** und **3e** konnten durch Schichtchromatographie getrennt werden. Im NMR-Spektrum von **3e** erscheint 6-H als verbreitertes Singulett bei  $\delta$  4.25. Bei längerem Erhitzen entstand auch aus **3e** der Enolether **4**, doch erfolgte diese Umwandlung ca. 100mal langsamer als die Bildung von **3e**. Hieraus folgt die *endo*-Stellung der Methoxygruppe in **3e**. Die Reaktion **2x**  $\rightleftharpoons$  **3e** gehorcht in guter Näherung der Kinetik einer reversiblen Reaktion 1. Ord-

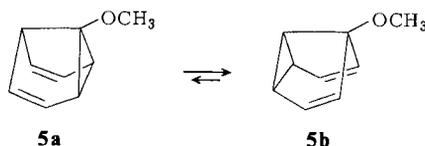
nung, wenn auch die langsame Bildung von **4** eine exakte Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten erschwert. Ausgehend von **2x** wurde bei  $117^\circ\text{C}$   $K = [\mathbf{3e}]/[\mathbf{2x}] = 0.53$  erhalten, ausgehend von **3e**  $K = 0.57$ . Die Gleichgewichtskonstanten nahmen mit steigender Temperatur ab (Tab. 3, exp. Teil) und ergaben  $\Delta H^\circ = -1.6 \pm 0.2$  kcal/mol ( $-6.7 \pm 0.7$  kJ/mol),  $\Delta S^\circ = -5.4 \pm 0.4$  cal/grad · mol ( $-22.5 \pm 1.6$  J/grad · mol). In dem untersuchten Temperaturbereich ist die Begünstigung von **2x** im Gleichgewicht ( $\Delta G^\circ$  positiv) eine Folge des stark negativen  $\Delta S^\circ$  (und nicht etwa eines positiven  $\Delta H^\circ$ ).

Tab. 1. Aktivierungsparameter und Geschwindigkeiten der Butadienylcyclopropan-Umlagerung

	kcal/mol	$E_a$ kJ/mol	log $A$	$k \cdot 10^4$ ( $\text{s}^{-1}$ ) bei $150^\circ\text{C}$
<b>1b</b> → <b>1c</b> <sup>7)</sup>				3.15
<b>2e</b> → <b>3x</b>	$30.1 \pm 0.4^{\text{a)}$	$126 \pm 2$	$13.1 \pm 0.2$	$35.4^{\text{b)}$
<b>2x</b> → <b>3e</b>	$30.5 \pm 0.5$	$127.5 \pm 2$	$12.4 \pm 0.3$	$4.61^{\text{b)}$

a) Die angegebenen Fehler sind Standardabweichungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. – b) Extrapoliert mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung.

Diese Beobachtung löst den scheinbaren Widerspruch zwischen dem Gleichgewicht  $\mathbf{2x} \rightleftharpoons \mathbf{3e}$ , in dem **2x** vorherrscht, und dem kürzlich von Hoffmann et al. mittels NMR untersuchten Gleichgewicht  $\mathbf{5a} \rightleftharpoons \mathbf{5b}$ , in dem **5b** begünstigt ist ( $\Delta G^\circ = -1.3$  kcal/mol =  $-5.4$  kJ/mol)<sup>12)</sup>. In diesem Fall dürfte die Entropieänderung  $\Delta S^\circ$  klein sein, so daß  $\Delta G^\circ$  annähernd  $\Delta H^\circ$  entspricht.



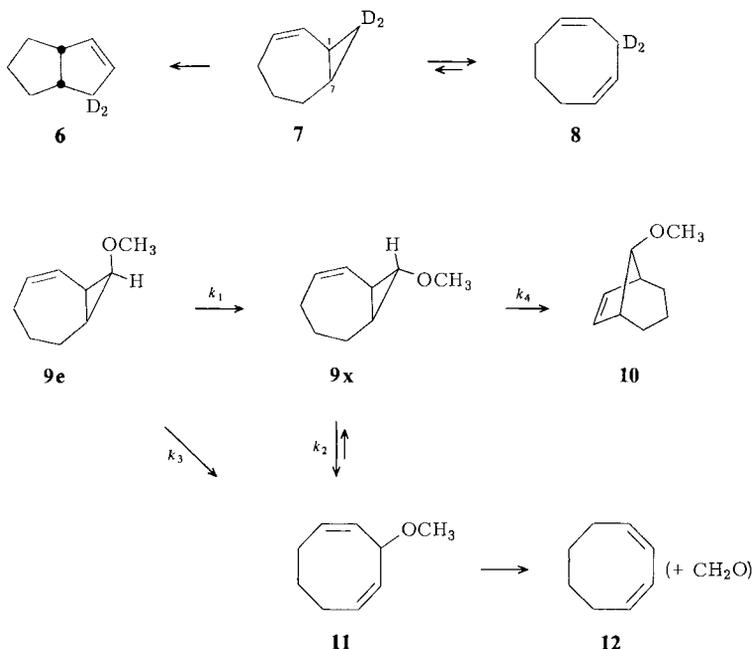
Zusammenfassend zeigt die Thermolyse von **2** eine geringe Beschleunigung der Butadienylcyclopropan-Umlagerung durch die Methoxygruppe in 8-Stellung und eine ebenfalls geringe Destabilisierung des methoxy-substituierten Cyclopropanrings.

### 8-Methoxybicyclo[5.1.0]oct-2-en

Nach Grimme<sup>13)</sup> stehen Bicyclo[5.1.0]oct-2-en (**7**) und Cycloocta-1,4-dien (**8**) bei  $180-300^\circ\text{C}$  im Gleichgewicht, das **8** stark begünstigt:  $K = [\mathbf{8}]/[\mathbf{7}] = 37 \pm 1$  ( $195-215^\circ\text{C}$ ). Oberhalb von  $325^\circ\text{C}$  erfolgt eine irreversible Umlagerung von **7** zu Bicyclo[3.3.0]oct-2-en (**6**). D-Markierung weist die Umwandlung  $\mathbf{7} \rightleftharpoons \mathbf{8}$  als Homo-1,5-H-Verschiebung aus; die Bildung von **6** aus **7** ist eine Vinylcyclopropan-Umlagerung unter Beteiligung der Bindung C-1 – C-7.

Bei der Thermolyse von 8-endo-Methoxybicyclo[5.1.0]oct-2-en (**9e**)<sup>14)</sup> ( $185-225^\circ\text{C}$ ) beobachteten wir neben 3-Methoxycycloocta-1,4-dien (**11**)<sup>14)</sup> auch 8-exo-Methoxybicyclo[5.1.0]oct-2-en (**9x**)<sup>14)</sup>. Dagegen war bei der Thermolyse von **9x** kein **9e**

nachweisbar. Die Lage des Gleichgewichts,  $K = [11]/[9x] = 34 \pm 1$  (204 °C), unterscheidet sich nicht wesentlich von den unsubstituierten Verbindungen. Aus dem Gleichgewichtsgemisch  $9x \rightleftharpoons 11$  bilden sich langsam 8-*syn*-Methoxybicyclo[3.2.1]oct-6-en (**10**)<sup>14</sup> durch Vinylcyclopropan-Umlagerung von **9x** und 1,3-Cyclooctadien (**12**) durch Retro-En-Reaktion von **11**. Diese Produkte entstanden vermehrt bei höherer Temperatur, doch wurde selbst bei 325 °C kein 4-Methoxybicyclo[3.3.0]octa-2-en (analog **7** → **6**) gefunden.



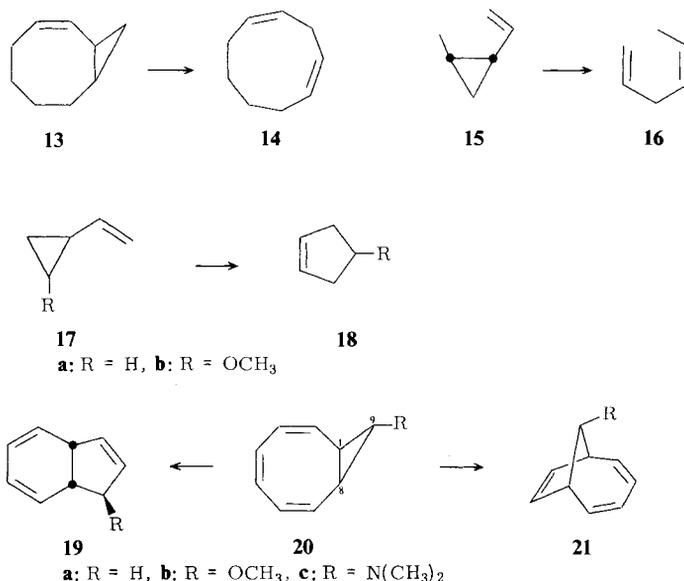
Unter Vernachlässigung der Rückreaktion  $11 \rightarrow 9x$  bei geringen Umsätzen läßt sich die Thermolyse von **9e** als System von Parallel- und Folgereaktionen<sup>15</sup> behandeln. Für die Konzentration des Zwischenprodukts **9x** gilt

$$[9x] = \frac{k_1[9e]_0}{k_2 - (k_1 + k_3)} (e^{-(k_1 + k_3)t} - e^{-k_2t}) \quad (1)$$

Man erhielt  $k_1 + k_3$  aus der Abnahme von **9e**,  $k_2$  und  $k_4$  aus der Thermolyse von **9x**, die bei geringen Umsätzen als Parallelreaktion  $9x \rightarrow 10 + 11$  zu behandeln ist. Mit Hilfe von Gl. (1) wurden dann  $k_1$  und  $k_3$  berechnet (Tab. 5. exp. Teil).

Die Aktivierungsparameter und Geschwindigkeitskonstanten für 200 °C (Tab.2) zeigen, daß die Homo-1,5-H-Verschiebung in **7** gegenüber dem flexibleren Bicyclo[6.1.0]non-2-en (**13**)<sup>16</sup> und dem offenen *cis*-2-Methyl-1-vinylcyclopropan (**15**)<sup>17</sup> erschwert ist. Sie wird durch den Methoxy-Substituenten an C-8 nur wenig beschleunigt. Stark beeinflusst wird dagegen die Vinylcyclopropan-Umlagerung. Im Gegensatz zu **7** verläuft sie bei **9** unter Beteiligung der Bindung C-1 – C-8 und bei wesentlich niedrigeren Temperaturen. Die Aktivierungsparameter der Reaktion  $9x \rightarrow 10$  sind denen

der Umlagerung von 2-Methoxy-1-vinylcyclopropan (**17b**) zu 4-Methoxycyclopenten (**18b**)<sup>1)</sup> sehr ähnlich. Auch dort verläuft die Umlagerung über das *trans*-Isomere; die Aktivierungsenergie ist gegenüber Vinylcyclopropan (**17a**) um 11 kcal/mol erniedrigt.



Tab. 2. Aktivierungsparameter der thermischen Umlagerungen von **9** und Vergleichsdaten (Gasphase)

	$E_a$		log $A$	$k \cdot 10^5$ (s <sup>-1</sup> ) bei 200°C
	kcal/mol	kJ/mol		
<b>9e</b> → <b>9x</b>	41.6 ± 0.2	162 ± 6	14.05 ± 0.09	0.66
<b>9e</b> → <b>11</b>	36.2 ± 0.4	152 ± 2	12.23 ± 0.18	3.14
<b>9x</b> → <b>11</b>	34.2 ± 0.2	143 ± 1	11.58 ± 0.05	6.02
<b>9x</b> → <b>10</b>	40.2 ± 0.5	168 ± 2	12.66 ± 0.21	0.12
<b>7</b> → <b>8</b> <sup>13)</sup>	38.7	162	13.3	2.73
<b>13</b> → <b>14</b> <sup>16)</sup>	32.2 <sup>a)</sup>	135	11.95	120
<b>15</b> → <b>16</b> <sup>17)</sup>	31.1	130	10.95	38.6
<b>17b</b> → <b>18b</b> <sup>1)</sup>	38.7	162	13.43	3.6

<sup>a)</sup> In flüssiger Phase, NMR-Messungen bei nur zwei Temperaturen

Interessant ist noch ein Vergleich mit Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (**20**). Hier ist der Bruch der C-1 – C-8-Bindung so stark begünstigt ( $\Delta H^\ddagger = 26.1$  kcal/mol für **20a**), daß auch bei Methoxy-Substitution an C-9 die C-1 – C-9-Bindung nicht zu konkurrieren vermag und ausschließlich **19b** entsteht ( $\Delta H^\ddagger = 24.6$  kcal/mol)<sup>18)</sup>. Erst die Dimethylaminogruppe in **20c** bewirkt die konkurrierende Bildung von **19c** (40%) und **21c** (60%)<sup>19)</sup>.

Unsere Beobachtungen mit **9** bestätigen die an **2** erhaltenen Resultate: In Gleichgewichtsreaktionen ist nur ein geringer Einfluß der Methoxygruppe auf die Stabilität des

Cyclopropanrings zu erkennen. Umlagerungen, die unter Bruch der gegenüberliegenden Cyclopropan-Bindung verlaufen, werden nur mäßig beschleunigt. Wie bereits bekannt<sup>1-3)</sup>, wird die Reaktionsbereitschaft benachbarter Cyclopropan-Bindungen stark erhöht.

## Experimenteller Teil

*Thermolyse von 8-endo-Methoxybicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (2e)*: Vorversuche mit **2e**<sup>8)</sup> (10% in Cyclooctan) ergaben nach 6 h bei 120 °C unter Stickstoff 91% 2-Methoxybicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (**4**), 6% **2e** waren noch nicht umgesetzt (GC: 85-m-Kapillarsäule mit Siliconöl OV 101, Standard Anisol). Die präparative Abtrennung von **4** erfolgte auf einer 2-m-Glassäule mit 20% Siliconöl DC 200 auf Chromosorb P.

**4**: IR (Film): 3070, 3010, 3000, 2950, 2930, 2830, 1638, 1605, 1450, 1438, 1420, 1228, 1205, 1198, 1192, 1165, 785, 760, 695 cm<sup>-1</sup>. – NMR (CCl<sub>4</sub>): δ 5.4–5.9 m, 4-H und 5-H, 4.75 m, 3-H, 3.55 s, OCH<sub>3</sub>, 1.9–2.8 m, 6-H, 1.2–1.6 und 0.3–0.9 m, je 2 Cyclopropan-H.

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O (136.2) Ber. C 79.37 H 8.88 Gef. C 79.28 H 8.94

*Kinetische Messungen* wurden in 5-ml-Glasampullen ausgeführt, die 24 h mit Natrium-methylat-Lösung vorbehandelt, mit Wasser, Aceton und Hexamethyldisilazan gespült und bei 120 °C getrocknet wurden. Pro Ampulle wurden ca. 0.025 ml einer 10proz. Lösung von **2e** und Methoxycyclooctan (Standard, 2:1) eingefüllt, i. Vak. entgast und unter Stickstoff abgeschmolzen. Die Thermolysen erfolgten bei 90–125 °C in einem thermostatisierten Ölbad, die GC-Analyse der Produkte auf einer 25-m-Kapillarsäule, belegt mit Marlophen, bei 80 °C. Die Umwandlung **2e** → **4** folgte einem Zeitgesetz 1. Ordnung.

<i>T</i> (°C)	94.2	100.2	105.3	111.0	115.8	124.2
<i>k</i> · 10 <sup>5</sup> (s <sup>-1</sup> )	1.26	2.28	4.03	8.41	12.5	27

$$\begin{aligned}
 E_a &= 126.0 \pm 1.7 \text{ kJ/mol} & \Delta H^\ddagger &= 122.7 \pm 1.7 \text{ kJ/mol} \\
 \log A &= 13.1 \pm 0.2 & \Delta S^\ddagger &= -4.51 \pm 0.25 \text{ J/grad} \cdot \text{mol} \\
 & & \Delta G^\ddagger &= 124.4 \pm 1.7 \text{ kJ/mol} \\
 & & \text{für } T_m &= 382.4 \text{ K}
 \end{aligned}$$

*Thermolyse von 8-exo-Methoxybicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (2x)*: 0.4 ml einer ca. 10proz. Lösung von **2x**<sup>8)</sup> in Cyclooctan wurden unter Stickstoff 12 h auf 130 °C erhitzt, wobei ca. 37% 6-endo-Methoxybicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (**3e**) entstanden. Da eine Trennung von **2x** und **3e** durch präp. GC nicht gelang, wurde das Gemisch auf DC-Fertigplatten (Merck Nr. 60F 254, Schichtdicke 2 mm, Kieselgel) aufgetragen und mit Methylenchlorid oder 15% Ether in Petrol-ether entwickelt. Die untere Zone enthielt **3e**, das mit Ether extrahiert und durch Kurzwegdestillation gereinigt wurde.

**3e**: NMR (CCl<sub>4</sub>): δ 5.2–6.1 m, 4H; 4.25 s (breit), 1H; 3.3 s OCH<sub>3</sub>; 1.6–2.4 m, 2H; 0.5–1.3 m, 2H.

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O (136.2) Ber. C 79.37 H 8.88 Gef. C 79.26 H 9.06

Die kinetischen Messungen folgten den Angaben für **2e**, jedoch diente n-Decan als Standard. Zur Einstellung des Gleichgewichts blieben die Ampullen ca. 11 Halbwertszeiten im Thermostaten. Nach dieser Zeit hatten sich maximal 5% **4** gebildet. GC-Analyse: 85-m-Kapillarsäule, belegt mit Siliconöl OV 101, 80 °C. Aus ln [(A<sub>0</sub> - A<sub>∞</sub>)/(A<sub>t</sub> - A<sub>∞</sub>)] als Funktion von *t* erhielt man *k*<sub>2x → 3e</sub> + *k*<sub>3e → 2x</sub>, hieraus mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten *k*<sub>2x → 3e</sub>.

Tab. 3. Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten der Umlagerung **2x** → **3e**

Ausgangs- material	T (°C)	$k_{2x \rightarrow 3e} \cdot 10^5$ (s <sup>-1</sup> )	K = [3e]/[2x]
<b>2x</b>	108.3	0.87 ± 0.01	0.565
	117.4	2.26 ± 0.05	0.531
	124.5	4.67 ± 0.11	0.513
	130.0	7.64 ± 0.11	0.504
-----			
<b>3e</b>	117.4	2.38 ± 0.05	0.570

$$E_a = 127.5 \pm 2.1 \text{ kJ/mol}$$

$$\log A = 12.4 \pm 0.3$$

$$\Delta H^\ddagger = 124.2 \pm 2.1 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = -18.1 \pm 2.5 \text{ J/grad} \cdot \text{mol}$$

$$\Delta G^\ddagger = 131.3 \pm 2.1 \text{ kJ/mol}$$

für  $T_m = 392.3 \text{ K}$

Thermolyse von 8-Methoxybicyclo[5.1.0]oct-2-en (**9**): **9e** und **9x**<sup>14)</sup> wurden durch Addition von Methoxycarben(oid) aus 1,1-Dichlordimethylether, Methyllithium und Lithiumiodid<sup>20)</sup> an 1,3-Cycloheptadien dargestellt (Ausb. 23%) und durch präp. GC (6-m-Säule mit 20% Carbowax auf Chromosorb P, 130°C) getrennt. Auch die Produkte **10** und **11** sind in Lit.<sup>14)</sup> beschrieben.

Zur Thermolyse wurden ca. 3 µl eines Gemischs von **9** bzw. **11** und Methoxycyclooctan (Standard) (2:1) in evakuierten 5-ml-Ampullen (Vorbehandlung wie oben) eingeschmolzen und in einem Wirbelschicht-Sandbad (Temperaturkonstanz ± 0.1°C) erhitzt. GC-Analyse: 100-m-Kapillarsäule, belegt mit Marlophen, 80°C.

Tab. 4. Gleichgewicht **9** ⇌ **11** bei 204.2°C

Ausgangs- material	Reaktions- dauer (h)	<b>9x</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	[11]/[9x]
<b>9e</b>	69.5	2.79	1.65	92.55	3.00	33.2
<b>9x</b>	69.5	2.77	3.47	90.73	3.03	32.8
<b>11</b>	69.5	2.73	1.30	92.58	3.39	33.9
<b>11</b>	93.5	2.65	1.60	91.62	4.13	34.6

Thermolysen bei 324.5°C: Aus **9e** erhielt man nach 1 h 42.9% **10**, 8.55% **11** und 48.55% **12**, aus **9x** nach 0.5 h 42.85% **10**, 3.05% **11** und 54.1% **12**. In beiden Ansätzen war **9** nicht mehr nachweisbar.

Ergebnisse der kinetischen Messungen: Tab. 2 und Tab. 5.

Tab. 5. Geschwindigkeitskonstanten der Thermolyse von **9**,  $k \cdot 10^5$  (s<sup>-1</sup>)  
(Werte in Klammern mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung interpoliert)

T (°C)	gemessen			berechnet nach Gl. (1)	
	$k_1 + k_3$	$k_2$	$k_4$	$k_1$	$k_3$
184.6	1.02	1.75	0.028	0.15	0.87
194.0	(2.33)	3.75	0.072	(0.37)	(1.93)
194.7	2.39	(3.99)	(0.075)	0.39	2.00
203.6	(5.23)	7.86	0.160	(0.91)	(4.23)
203.9	5.29	(8.10)	(0.171)	0.94	4.35
214.1	(12.2)	17.3	0.428	(2.35)	(9.64)
214.5	12.7	(17.8)	(0.431)	2.41	10.3
225.0	27.5	(37.3)	(1.03)	6.10	21.4
225.2	(28.7)	37.4	1.04	(6.13)	(22.2)

## Literatur

- 1) *J. M. Simpson* und *H. G. Richey jr.*, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 2545.
- 2) *W. Kirmse* und *H. R. Murawski*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 122.
- 3) *W. Kirmse* und *M. Zeppenfeld*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 124.
- 4) *L. F. Loucks* und *K. J. Laidler*, *Can. J. Chem.* **45**, 2785 (1967).
- 5) *W. Kirmse* und *H. R. Murawski*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 392.
- 6) Zur Theorie der Substituenteneffekte bei Cyclopropan vgl.: <sup>6a)</sup> *R. Hoffmann*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2907. – <sup>6b)</sup> *H. Günther*, ebenda **1970**, 5173. – <sup>6c)</sup> *R. Hoffmann* und *W. Stohrer*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6941 (1971).
- 7) *W. Grimme* und *W. v. E. Doering*, *Chem. Ber.* **106**, 1765 (1973).
- 8) *F. Scheidt* und *W. Kirmse*, *Chem. Ber.* **109**, 1856 (1976).
- 9) *E. Weth* und *A. S. Dreiding*, *Proc. Chem. Soc., London* **1964**, 59.
- 10) *T. Nozoe* und *K. Takahashi*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **38**, 665 (1965).
- 11) *A. P. ter Borg*, *H. Kloosterziel* und *N. van Meurs*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **82**, 717 (1963).
- 12) *R. W. Hoffmann*, *N. Haul* und *F. Frickel*, *Angew. Chem.* **89**, 491 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 475 (1977); *R. W. Hoffmann*, *N. Haul*, *F. Frickel*, *M. Kempf* und *H. Kessler*, *Chem. Ber.* **112**, 2894 (1979).
- 13) *W. Grimme*, *Chem. Ber.* **98**, 756 (1965).
- 14) *W. Kirmse* und *U. Richarz*, *Chem. Ber.* **111**, 1883 (1978).
- 15) *R. A. Alberty* und *W. G. Miller*, *J. Chem. Phys.* **26**, 1231 (1957).
- 16) *D. S. Glass*, *R. S. Boikess* und *S. Winstein*, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 999.
- 17) *W. R. Roth* und *J. König*, *Liebigs Ann. Chem.* **688**, 28 (1965).
- 18) *G. Boche* und *G. Schneider*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2449.
- 19) *J. M. Brown* und *M. M. Ogilvy*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 292 (1974).
- 20) *U. Schöllkopf* und *J. Paust*, *Chem. Ber.* **98**, 2221 (1965).