

Chem. Ber. 118, 2493–2513 (1985)

Carben-Reaktionen, XVIII¹⁾**Thermisches Verhalten von 7-Alkylidenbicyclo[2.2.1]heptadien-Derivaten***Reinhard W. Hoffmann*^{* a}, *Achim Riemann*^a und *Bernhard Mayer*^b

Fachbereich Chemie der Universität Marburg^a,
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg an der Lahn, und
Institut für Organische Chemie I der Universität Düsseldorf^b,
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

Eingegangen am 10. April 1984

7-Alkylidennorbornadiene **2** werden thermisch in einem Retro-Diels-Alder-Zerfall in ein Fulven und Acetylen gespalten. Ein abweichendes Verhalten – Spaltung in Benzol und ein Carben – findet man bei solchen Derivaten von **2**, die an C-8 eine σ - oder π -Donor-Funktion besitzen. Die Abhängigkeit der Reaktionswege von der Natur der Substituenten an C-8 wird auf der Basis von MO-Überlegungen diskutiert.

Carbene Reactions, XVIII¹⁾**Thermal Behaviour of 7-Alkylidenebicyclo[2.2.1]heptadiene Derivatives**

Thermolysis of 7-alkylidenenorbornadienes **2** results in a retro-Diels-Alder cleavage to fulvenes and acetylene. A different mode of cleavage – into benzene and a carbene – is observed with such derivatives of **2** which carry σ - or π -donor functions at C-8. The dependence of the reaction pathways on the nature of the substituent at C-8 is discussed on the basis of MO-calculations.

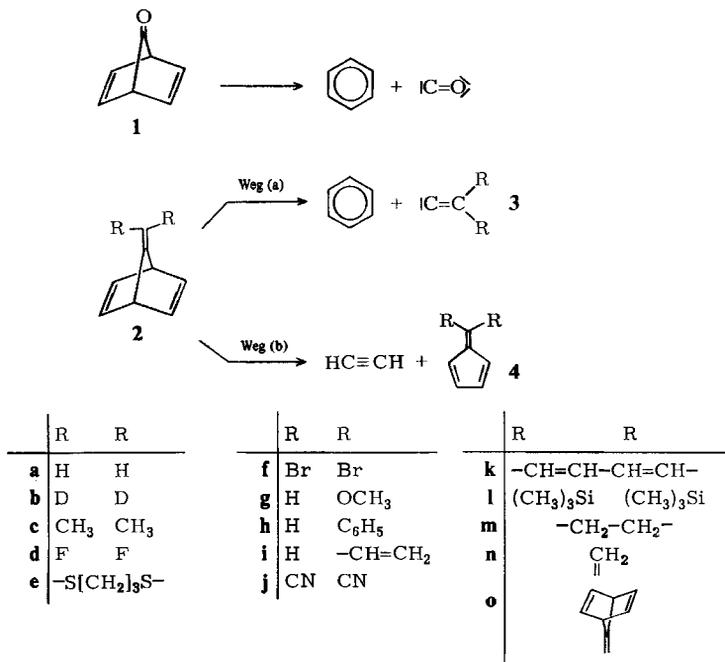
Norbornadienon (**1**) konnte bisher nicht isoliert werden, da es selbst bei tiefen Temperaturen spontan in Kohlenmonoxid und Benzol zerfällt²⁾. Man könnte deswegen nach einem mechanistischen Analogieschluß erwarten, daß 7-Alkylidenbicyclo[2.2.1]-heptadien-Derivate **2**, wenn auch wohl bei höheren Temperaturen, entsprechend zerfallen. Insofern könnten die Verbindungen **2** potentielle Vorstufen zur Erzeugung von Alkyliden-Carbenen **3** sein (Weg (a)).

Es stellte sich allerdings heraus, daß dieser Analogieschluß nur bedingte Gültigkeit hat, da den 7-Alkylidennorbornadienen mindestens ein weiterer erlaubter Reaktionsweg offensteht: Die Cycloeliminierung von Acetylen in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion (Weg (b)). Dies wurde bei der Thermolyse von 7-Methylenorbornadien³⁾ (**2a**) deutlich.

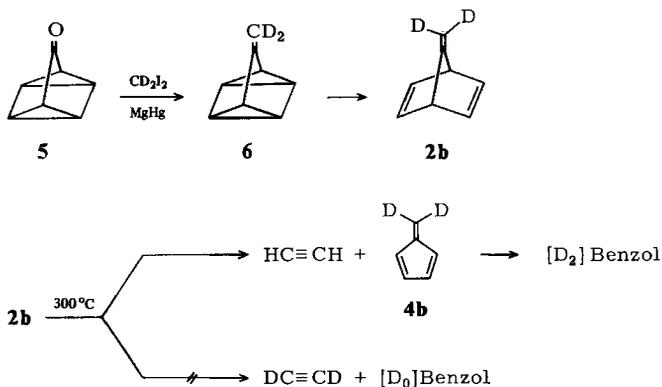
Thermolyse von 7-Methylenorbornadien (2a)

Die Blitzthermolyse⁴⁾ von **2a** bei 300–400°C in der Gasphase⁵⁾ ergab in relativen Ausbeuten von 82–96% Fulven, 16–4% Benzol, sowie Acetylen, das qualitativ nachgewiesen⁶⁾ wurde. Diese Produktverteilung legt nahe, daß bei der Thermolyse bei-

de Zerfallswege beschrieben werden, wobei der Retro-Diels-Alder-Zerfall überwiegt. Dabei wäre die Umlagerung eines nach Weg (a) primär freigesetzten Vinylidens (**3a**) zu Acetylen plausibel⁷⁾. Allerdings könnte auch die gesamte Reaktion über Weg (b) verlaufen sein, sofern das erhaltene Benzol ein Sekundärprodukt⁸⁾ des Fulvens (**4a**) ist. Die Situation ließ sich durch eine Thermolyse des Deuterium-markierten **2b** erhellen.

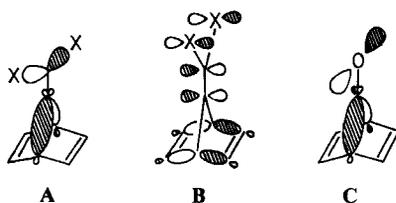


Zur Synthese von **2b** wurde Quadricyclanon⁹⁾ (**5**) mit Dideuteriomethyleniodid und Magnesiumamalgam nach *Hasselmann*¹⁰⁾ umgesetzt. Durch längeres Rückflußkochen in Gegenwart des anfallenden Quecksilbers konnte das zunächst entstandene **6** gleich weiter zu **2b** isomerisiert werden. Das erhaltene Material war laut ¹H-NMR-Spektrum zu 84% an C-8 dideutert.



Eine wie oben ausgeführte Gasphasethermolyse führte zu Fulven und Benzol, die zu 83 bzw. 87% dideutert waren. Da dies innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Deuteriumgehalt von **2b** übereinstimmte, wurden die Produkte bei der Thermolyse von **2b** einheitlich in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion nach Weg (b) gebildet, ein Zerfall unter Abspaltung von **3b** war nicht nachzuweisen.

Um das verschiedenartige thermische Verhalten von **1** und **2** bei analogem Molekülgerüst zu verstehen, muß man die zwei Bindungssysteme **A** und **B** betrachten, die nahezu orthogonal zueinander stehen. Eine Bindungsspaltung im System **A** führt zur Carben- bzw. CO-Freisetzung; eine Bindungsspaltung im System **B** zum Retro-Diels-Alder-Zerfall.

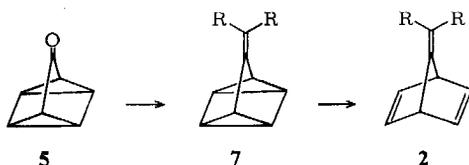


Der reaktionsbestimmende Bindungsbruch sollte die jeweils energetisch am höchsten liegende und damit schwächste σ -Bindung betreffen. Ob diese im Bindungssystem **A** oder **B** liegt, wird u. a. durch die Natur der Atome und Substituenten in der 8-Position beeinflusst. So hat z. B. das Norbornadienon **1** ein freies Elektronenpaar am Carbonylsauerstoff, das im Bindungssystem **A** mit den C-1 – C-7 – C-4- σ -Bindungen in Wechselwirkungen tritt, vgl. **C**. Diese Wechselwirkung zwischen zwei besetzten Orbitalen destabilisiert den Grundzustand. Beim Bindungsbruch wird das freie Elektronenpaar delocalisiert und stabilisiert so den Übergangszustand¹¹. Beide Effekte erleichtern im Falle des Norbornadienons die Bindungsspaltung im System **A** gegenüber einer im System **B**. Im Gegensatz dazu besitzt **2a** im Bindungssystem **A** nur zwei energetisch tief liegende CH-Bindungen an C-8, so daß die Bindungsspaltung im System **A** nicht gegenüber der im System **B** begünstigt wird.

Diese Analyse führt zu der Voraussage, daß Substituenten R in **2**, die als σ -, π - oder n-Donor für das Bindungssystem **A** wirken, die Carbenabspaltung begünstigen sollten. Substituenten, die als Acceptor auf **A** wirken, oder die als Donor auf das System **B** wirken¹², müßten den Retro-Diels-Alder-Zerfall erleichtern. Um diese Überlegungen zu prüfen, wurden eine Reihe von 7-Alkylidennorbornadienen **2** hergestellt.

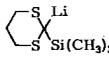
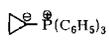
Synthesen der 7-Alkylidennorbornadiene (**2**)

Zentrales Ausgangsmaterial war Quadricyclanon (**5**), das durch Wittig- oder Peterson-Olefinierung in **7** übergeführt wurde. Durch Einwirkung geeigneter Katalysa-



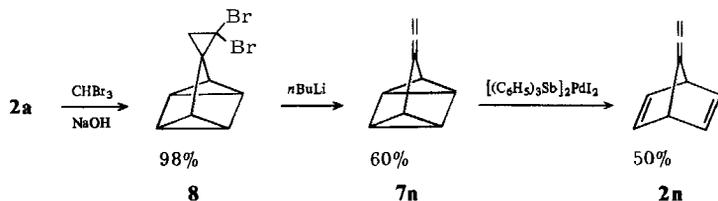
toren wie a) $[(C_6H_5)_3Sb]_2PdI_2^{16)}$ oder b) (Norbornadien- $RhCl)_2^{17)}$ wurden daraus die bicyclischen Verbindungen **2** gewonnen; vergleiche Tab. 1.

Tab. 1. Darstellung der 7-Alkylidenbicyclo[2.2.1]heptadiene **2**

	Reagenz	7 (%)	Katalysator	2 (%)
c	$(C_6H_5)_2C^{\ominus}-P^{\oplus}(C_6H_5)_3$	68	a	90
d	$F_2C^{\ominus}-P^{\oplus}[N(CH_3)_2]_3$	50	a	75
e		56	b	86
f	$Br_2C^{\ominus}-P^{\oplus}(C_6H_5)_3$	47	a	92
g	$CH_3O-CH^{\ominus}-P^{\oplus}(C_6H_5)_2$	52	b	72
h	$C_6H_5-C^{\ominus}H-P^{\oplus}(C_6H_5)_3$	72	a	75
i	$CH_2=C^{\ominus}H-P^{\oplus}(C_6H_5)_3$	39	a	55
l	$[(CH_3)_3Si]_3CLi$	38	a	88
m		65	a	90

a) $[(C_6H_5)_3Sb]_2PdI_2^{16)}$; b) (Norbornadien- $RhCl)_2^{17)}$.

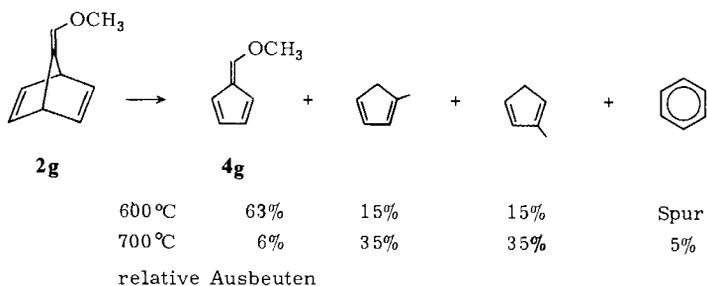
Zur Darstellung von **2j**^{16,18)} und **2k**¹⁹⁾ benutzten wir uns freundlicherweise von Prof. H. Prinzbach übermittelte Arbeitsvorschriften. **2n** wurde aus **2a** auf folgendem Weg gewonnen, der kürzlich auch von einer anderen Arbeitsgruppe erschlossen wurde²⁰⁾.



Thermolysen

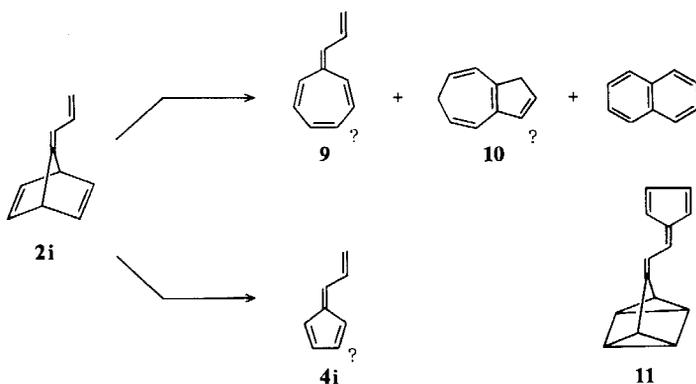
Die hergestellten Verbindungen wurden der Gasphasenthermolyse unterworfen, wobei die Temperaturen gerade so hoch gewählt wurden, daß im Kondensat kein Ausgangsmaterial mehr nachzuweisen war. Die Ausbeuten wurden meistens ¹H-NMR-spektroskopisch relativ zu einem inneren Standard bestimmt.

Tab. 2 gibt eine Übersicht über das beobachtete Thermolyseverhalten der Verbindungen **2**. Augenfällig ist zunächst einmal die glatte Spaltung der Verbindungen **2a**–**h** nach Weg (b) in Acetylen und ein Fulven **4**. Die Fulvene **4** können im Prinzip weitere Folgereaktionen eingehen: So läßt die Temperaturabhängigkeit der Produktverhältnisse bei der Thermolyse von **2g** vermuten, daß die erhaltenen Methylcyclopentadiene Folgeprodukte von **4g** sind. Weiterhin dürften die geringen Mengen an Benzol aus den Methylcyclopentadienen entstanden sein²¹⁾.



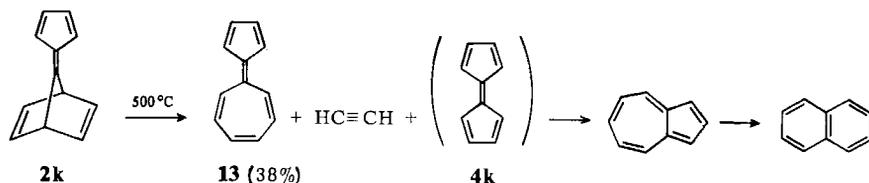
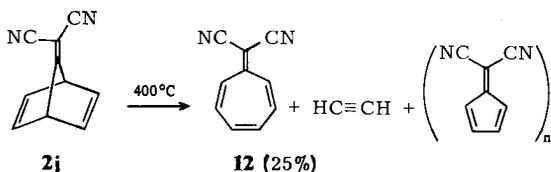
Tab. 2. Thermolyse-Verhalten der 7-Alkyldennorbornadiene 2

Edukt	Temp. °C	Weg (a) % Benzol	Weg (b) % Fulven 4	andere Umlage- rungsprodukte
2a	300	Spur	96	—
2c	300	0	80	
2d	300	0	30	
2e	350	0	78	
2f	450	0	60	
	300	0	67	33% 2f
2g	600	Spur	63	30%
2h	500	0	78	
2i	500	Spuren	+	+
2j	450	0	+	25%
2k	500	0	+	38%
			Folgeprodukte rd. 50%	
2l	400	≈ 100		
2m	450	67		
2n	500	16	0	38% Phenylallen 37% Phenylpropin
2o	300	72	0	



Im Gegensatz zur Thermolyse von **2h** verlief die von **2i** recht uneinheitlich: Nach einer Thermolyse bei 500°C zeigte die GC/MS-Analyse signifikante Mengen einer Komponente der Masse 104, was dem Fulven **4i** entspräche. Andere Komponenten hatten die Massen 128 und 130. Nach einer Thermolyse bei 400°C war **4i** nicht nachweisbar. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte die Anwesenheit von Naphthalin sowie eine Signalgruppe bei $\delta = 5.0$ und 5.2 , die der terminalen CH₂-Gruppe von **9** entsprechen könnte. Zwei Triplets bei $\delta = 3.01$ und 3.08 könnten möglicherweise von **10** herrühren, was wir in Analogie zur Thermolyse von **11**²²⁾ annehmen. Diese Interpretation der Daten ist allerdings spekulativ und ungesichert. Weitergehende Untersuchungen der Thermolyse von **2i** wurden wegen des uneinheitlichen Verlaufs nicht ausgeführt.

Bei der Thermolyse der Cyan-substituierten Verbindung **2j** entstand kein Benzol. Wahrscheinlich verlief die Thermolyse überwiegend nach Weg (b), so daß das erhaltene Cyan-Gruppen-haltige Polymere somit ein Folgeprodukt des Fulvens **4j** sein könnte. Auch hier beobachtete man eine konkurrierende Isomerisierung des Ausgangsmaterials zu einem Heptafulven **12**¹⁶⁾.



Bei der Thermolyse von **2k** entstanden erhebliche Mengen an Sesquifulvalen²³⁾ **13**. Doch auch hier weist die Bildung von Acetylen auf eine teilweise Spaltung nach Weg (b) hin. Das erwartete Fulvalen **4k** ließ sich bei der Thermolyse von **2k** nicht fassen. Die Bildung geringer Mengen an Azulen und an Naphthalin stünde aber mit einem Reaktionsablauf über **4k** im Einklang. Denn die thermische Umlagerung von **4k** in Azulen wurde bereits bei einer anderen Reaktion diskutiert²⁴⁾. Die weitere Umlagerung von Azulen in Naphthalin ist nicht nur bekannt, sondern auch mechanistisch reizvoll²⁵⁾.

Die nächste Gruppe von Verbindungen **2l–o** zeigte bei der Thermolyse keinen Hinweis auf eine Spaltung nach Weg (b). Vielmehr deuten die zum Teil respektablen Ausbeuten an Benzol darauf hin, daß hier eine Spaltung nach Weg (a) vorherrscht. Ganz ausgeprägt war dies bei der Thermolyse von **2l**, die sauber zu Benzol und dem Bis(trimethylsilyl)acetylen (**14**) verlief. Letzteres sollte das Umlagerungsprodukt des Carbens **3l** sein.

Mehrere Thermolysen von **2m** führten selbst unter augenscheinlich gleichen Bedingungen zu sehr unterschiedlichen Produkten. So wurde bei einem Versuch 67% Benzol

Schließlich verlief die Thermolyse von **2o**²⁹ einheitlich: die hohen Ausbeuten an Benzol weisen auf eine Abspaltung von C₃ hin, das, ohne näher charakterisiert zu werden³⁰, zu einer Kohle-Abscheidung im Pyrolyserohr führte.

Diskussion

Das unterschiedliche thermische Verhalten der Verbindungen beruht darauf, daß Substituenten-bedingt die Übergangszustände für den Bindungsbruch im Bindungssystem **A** und **B** unterschiedliche Energien aufweisen. Leider haben wir keine Möglichkeit, den Substituenteneinfluß auf die Energien der Übergangszustände abzuschätzen. Wir müssen uns deswegen damit zufriedengeben, den Substituenteneinfluß auf die Grundzustandseigenschaften der Edukte **2**, oder allenfalls der Produkte, z. B. **3** zu diskutieren. Man kann bei allen Vorbehalten hoffen, daß die erkennbaren Trends letztlich auch für die Übergangszustände maßgeblich sind.

Betrachten wir als erstes den Bindungsbruch im Bindungssystem **B**, den Retro-Diels-Alder-Zerfall: Zunächst vermuten wir, daß die Orbitalenergien des HOMO_s des Bindungssystems **B**, **23**, maßgeblich sind. Diese kann man z. B. direkt aus den PE-Spektren von **2** entnehmen oder auf die Ionisationspotentiale *IP*(1) aus den PE-Spektren der Verbindung **22** ausweichen (vgl. Tab. 5), die nicht durch through space-Wechselwirkungen verändert sind³¹).

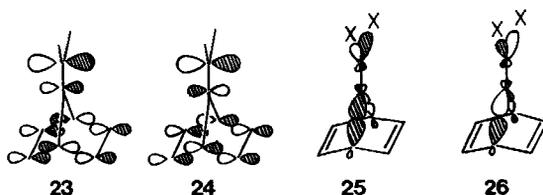
Obwohl letztere um bis zu 2 eV variieren, läßt sich jedoch keine Korrelation mit der Tendenz zum Retro-Diels-Alder-Zerfall der Verbindungen **2** erkennen. Die Situation ist also nicht so einfach, wie auf Seite 2495 angenommen.

Im einfachen MO-Formalismus ist nicht die absolute energetische Lage eines σ -Orbitals ein Maß für die Bindungsfestigkeit, sondern die Aufspaltung zwischen dem σ - und dem σ^* -Niveau. Um diese Werte abschätzen zu können, wurden MNDO-Rechnungen ausgeführt. Aus diesen sind die in Tab. 3 angegebenen Energiewerte für die Orbitale **23** und **24** entnommen, die hinsichtlich des Bindungssystems **B** als HOMO und LUMO aufzufassen sind. Die Differenz, die ein Maß für die Bindungsfestigkeit im System **B** darstellen sollte, ist erstaunlich konstant; d. h. die induktiven Effekte der Substituenten betreffen sowohl das HOMO als auch das LUMO. Auf dieser Basis betrachtet, sollte die Neigung zum Retro-Diels-Alder-Zerfall bei allen untersuchten Verbindungen ähnlich sein, mit Ausnahme des Norbornadienons (**1**), das ein „festeres“ Bindungssystem **B** besitzt.

Danach müßte das Auftreten einer Carben-Abspaltung in erster Linie einem Substituenteneinfluß auf das Bindungssystem **A** zuzuschreiben sein. Deswegen wurden aus den MNDO-Rechnungen die Energien der Orbitale **25** und **26** entnommen. **25** ist das HOMO im Bindungssystem **A**. **26** ist nicht das niedrigste unbesetzte Orbital dieses Bindungssystems, es entspricht aber hinsichtlich seiner Knoteneigenschaften (antisymmetrisch zwischen C-7 und C-8) dem Orbital **25**. Betrachtet man nun die Energiedifferenz zwischen **25** und **26**, so zeigt sich ein ausgeprägter, Substituenten-abhängiger Trend. Gerade die Verbindungen, die den Bindungsbruch im System **A** zeigen, weisen die kleinsten Energiedifferenzen auf, d. h. haben die schwächsten Bindungen.

Es ist sicherlich nur ein Schönheitsfehler, daß die Werte in Spalte 6 der Tab. 3 auch dann noch größer sind, als die der Spalte 3, wo dennoch ein Bindungsbruch im Bin-

dungssystem **A** beobachtet wird. Das liegt vermutlich daran, daß hier Werte für den Grundzustand und nicht den Übergangszustand verglichen werden. Die Substituentenbedingten Trends sind jedoch klar zu erkennen.



Tab. 3. MNDO-Energien ausgewählter Orbitale der Norbornadiene **2** (in eV)

	23	24	Δ	25	26	Δ
2a	-10.02	3.77	13.79	-11.74	5.15	16.89
2c	-9.80	3.73	13.53	-11.66	4.95	16.61
2d	-10.26	3.34	13.60	-12.92	5.00	17.92
2e	-9.15	4.46	13.61	-11.50	4.63	16.13
2g	-9.53	3.90	13.43	-11.83	4.61	16.44
2h	-10.64	3.73	14.37	-11.61	4.75	16.36
2j	-10.72	3.01	13.73	-12.98	3.95	16.93
2k	-9.80	3.58	13.38	-11.73	4.28	16.01
2l	-9.85	3.70	13.55	-9.97	3.83	13.80
2m	-9.96	3.72	13.68	-10.83	3.83	14.66
2n	-9.93	3.73	13.66	-9.86	3.94	13.80
1	-13.50	3.33	16.83	-10.44	3.25	13.69

Zu einem gleichen Ergebnis gelangt man, wenn man betrachtet, wie die für die Spaltung von **2** charakteristischen Molekülschwingungen des Grundzustandes mit angeregten Zuständen geeigneter Symmetrie gekoppelt sind³²). Dieser second order-Jahn-Teller-Effekt stellt an die beteiligten Zustände und an die Normalschwingung, die der Reaktionskoordinate zugeordnet werden, bestimmte Anforderungen:

1) Der herangezogene tiefliegende angeregte Zustand und die Normalschwingung müssen gleiche Symmetrie besitzen, damit das Integralelement von Null verschieden wird.

2) Die Anregungsenergien des Zustandes sollten möglichst gering sein.

3) Die elektronische Übergangsdichte vom Grundzustand zum angeregten Zustand muß im Gebiet der Kernbewegung lokalisiert sein.

4) Die Anregungsenergie sollte für eine Bewegung entlang der Reaktionskoordinate abnehmen.

Für die hier betrachteten Verbindungen **2** wird C_{2v} -Symmetrie angenommen. Für die Retro-Diels-Alder-Reaktion wird ein Übergang zwischen den Orbitalen σ_{a_2} und $\pi^*_{b_1}$ betrachtet. Dies führt zu einem angeregten Zustand der Symmetrie B_2 . Eine entsprechende Normalschwingung wäre ν_{b_2} ³³).

Für die Carbenabsplattung wird ein angeregter Zustand der Symmetrie A_1 mit dazugehöriger Normalschwingung ν_{a_1} betrachtet, der aus einem Übergang zwischen den Orbitalen σ_{b_1} und $\pi^*_{b_1}$ resultiert. Mit dieser Auswahl der Orbitale ist die erste Bedingung

erfüllt. Die starke through bond-Kopplung der endocyclischen Doppelbindungen³⁴⁾ in **2** sorgt für hinreichende Übergangsdichten.

Gute Näherungswerte für diese Anregungsenergien ergeben sich als Differenzen von ϵ_i und ϵ_j aus HAM/3-Rechnungen³⁵⁾. Diese sind für beide Zerfallswege von **2** in der Tab. 4 aufgeführt. Werte für **2e** und **2l** konnten mit HAM/3 nicht berechnet werden. Bei den Werten in Tab. 4 fällt auf, daß die dem Retro-Diels-Alder-Zerfall zugeordneten Anregungsenergien, $\epsilon\pi^*_{b1} - \epsilon\sigma_{a2}$ praktisch nicht variieren.

Tab. 4. Orbitalenergien der Norbornadien-Derivate **2** aus HAM/3-Rechnungen (eV)

		2a	2c	2d	2g	2h
		π^*_{b1}	-4.113	-3.900	-4.359	3.811
σ_{a2}	C1-C2	-11.416	-11.197	-11.581	-11.045	-11.040
	C3-C4					
	C4-C5					
	C6-C1					
$\epsilon\pi^*_{b1} - \epsilon\sigma_{a2}$	7.303	7.297	7.222	7.234	7.318	
σ_{b1}	C1-C7	-11.271	-10.944	-12.016	-11.100	-10.864
	C4-C7					
$\epsilon\pi^*_{b1} - \epsilon\sigma_{b1}$	7.158	7.044	7.657	7.289	7.142	
		2i	2k	2m	2n	2o
π^*_{b1}	-4.50	-4.147	-3.943	-4.414	4.469	
σ_{a2}	C1-C2	-11.74	-11.415	-11.216	-11.304	-11.979
	C3-C4					
	C4-C5					
	C6-C1					
$\epsilon\pi^*_{b1} - \epsilon\sigma_{a2}$	7.24	7.268	7.273	6.990	7.510	
σ_{b1}	C1-C7	-11.644	-11.181	-10.098	-9.459	-9.900
	C4-C7					
$\epsilon\pi^*_{b1} - \epsilon\sigma_{b1}$	7.144	7.034	6.155	5.045	5.431	

Diese liegen in der gleichen Größenordnung wie die der Carbenabspaltung zugeordneten Anregungsenergien $\epsilon\pi^*_{b1} - \epsilon\sigma_{b1}$. Von daher gesehen erscheinen beide Reaktionsweisen von **2** als konkurrenzfähig und die beobachtete Bevorzugung der Retro-Diels-Alder-Reaktion könnte mit einer größeren Übergangsdichte erklärt werden. Für das Eintreten einer Carbenabspaltung ist offensichtlich der geringere Anregungsterm dominierend, der vor allem durch die energetische Lage von σ_{b1} bestimmt wird. So findet man für **2m** und **2n**, die Carbeneliminierung zeigen, die höchstliegenden σ_{b1} -Werte und die kleinsten Differenzen $\epsilon\pi^*_{b1} - \epsilon\sigma_{b1}$. Dies steht im Einklang mit den vergleichsweise niedrigen zweiten Ionisationspotentialen ($IP(2)$) der entsprechenden Norbornan-

Derivate **22** (s. Tab. 5), denen Molekülorbitale mit b_1 -Symmetrie zugeordnet werden. Dem PE-Spektrum von **22** sind die σ_{b_1} entsprechenden Werte leichter zu entnehmen als dem PE-Spektrum der Norbornadien-Derivate **2**. In diese Betrachtungsweise reiht sich auch **21** ein, das mit einem $IP(2) = 8.85$ eV (für das Norbornanderivat **221**) ebenfalls Carbenabspaltung zeigt.

Somit wird die Differenz $\epsilon\pi^*_{b_1} - \epsilon\sigma_{b_1}$ und damit die Tendenz zur Carbenabspaltung durch $\epsilon\sigma_{b_1}$ bestimmt, für deren Gang $IP(2)$ der Norbornan-Derivate **22** als Maß dienen kann.

Tab. 5. Erste und zweite vertikale Ionisationspotentiale (eV) der Norbornan-Derivate **22** (Bezeichnung der Reste wie bei **2**)

	$IP(1)$	$IP(2)$
		
22a	9.40 ³⁶ (b_2)	10.40 ³⁶ (b_1)
22c	8.49 ³⁶ (b_2)	10.05 ³⁶ (b_1)
22d	9.32 (b_2)	10.45 (a_2)
22e	8.10 (a'')	10.04 (a'')
22f	8.87 (b_2)	10.00 (a'')
22g	8.22 (a'')	10.34 (a')
22h	8.21 ^{a)} (a'')	10.20 (a')
22j	10.10 (b_2)	11.15 (a_2)
22k	8.82 ^{b)} (b_2)	10.48 (a_2)
221	8.56 (b_2)	8.85 (b_1)
22m	8.60 (b_2)	9.60 (b_1)
22n	8.94 (b_2)	9.48 (b_1)
7-Norbornanon	9.01 ³⁶ (b_1)	

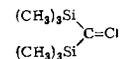
^{a)} Sowie weiteres IP des Phenylringes bei 9.06 eV. – ^{b)} Sowie weiteres IP des Fulventeils bei 8.28 eV.

Diese Analyse unterscheidet sich wesentlich von der von *Ahlgren*³⁷⁾, der hinsichtlich des Substituenteneffektes auf 1,3-sigmatrope Verschiebungen die Energiedifferenz zwischen dem σ -Orbital der zu brechenden Bindung und dem π^* -Orbital des nach dem Bindungsbruch resultierenden π -Systems diskutiert. Seine Betrachtungsweise nähert sicherlich die Energieinhalte der Übergangszustände besser an, während bei uns die Bindungsfestigkeiten im Grundzustand verglichen werden.

Man kann die Analyse des thermischen Verhaltens von **2** natürlich auch von der Seite der Produkte her aufrollen. Substituenteneffekte müßte man dann anhand des Fragments analysieren, das am Ende der Reaktion den Substituenten trägt. Dies wären die Fulvene **4** bzw. die Carbene **3**. Für einige der interessierenden Carbene **3** existieren STO-3G-Rechnungen³⁸⁾. Die so ermittelten Energien und Populationen des in **27** gekennzeichneten Orbitals sind in Tab. 6 aufgeführt und könnten als Maß für die Tendenz eines Bindungsbruchs im Bindungssystem **A** gelten.

Qualitativ würde man vorhersagen, daß eine Verbindung **2** um so leichter im Bindungssystem **A** gespalten werden sollte, je höher die Orbitalenergie und Elektronendichte im p-Orbital des strukturanalogen Carbens **3** ist. Beim Vergleich des Thermolyseverhaltens von **2** mit den Daten der Tab. 6 findet man keine Korrelation mit den Orbitalenergien des p-Orbitals in **27**. Dagegen ergeben sich Parallelen zum Thermolyse-

Tab. 6. STO-3G-berechnete Energien und Populationen des 2p-Orbitals der Carbene 3³⁸⁾

 27	Orbitalenergie (a. u.)	2p-Population (Elektronen)
	0.2222	0.077
		0.076
		0.031
		0.035
	0.21146	0.054
		0.058
		0.185
	0.2090	0.139
	0.138	0.171
	0.306	0.568
	0.365	0.585

verhalten wenn man die Population des 2p-Orbitals in **27** betrachtet. Gerade die Silyl-, Cyclopropyliden- und Vinyliden-Carbene, die eine hohe Population des 2p-Orbitals aufweisen, sind auch die Carbene, die sich durch Thermolyse von **2** freisetzen lassen. Eine hohe 2p-Population im Carben **3** drückt sich damit bereits im Übergangszustand der zu diesem Carben führenden Spaltung im Bindungssystem **A** aus und erleichtert die Spaltung. Für die Stabilisierung des Übergangszustandes sind in diesem Falle also die Größe der Orbitalkoeffizienten wichtiger, als die Orbitalenergien³⁹⁾. Diese Betrachtungsweise läßt sich leicht auf die Wirkung der n-Orbitale am Sauerstoff von **1** ausdehnen, dessen thermischer Zerfall unter Abspaltung der Brücke sich damit nahtlos in das thermische Verhalten der Verbindungen **2** einpaßt.

Die Thermolysen von **2i**, **j**, **k** zeigen, daß als Folge einer Bindungsspaltung im System **A** nicht nur ein Carben und Benzol, sondern auch Cycloheptatrien- bzw. Benzyl-Derivate erhalten werden können. Wie die Konkurrenz zwischen diesen Reaktionswegen durch Substituenten beeinflusst wird, soll in einer gesonderten Publikation diskutiert werden.

Fazit: Aufgrund der vorliegenden Untersuchung läßt sich der Substituenteneinfluß auf das thermische Verhalten von 7-Alkylidennorbornadien verstehen und qualitativ

vorhersagen: Normalerweise tritt der Retro-Diels-Alder-Zerfall, Weg (b), mit einer Spaltung im Bindungssystem **B** ein. Diese Reaktion wird durch Substituenten an C-8 nicht erheblich beeinflusst. Substituenten, die im Bindungssystem **A** als Donor wirken, sei es durch σ - (**2i**), n - (**1**), π - (**2n**, **o**) oder Walsh-Orbitale (**2m**) erleichtern eine Bindungsspaltung im System **A**, die zur Freisetzung von Carbenen führt. Dieser Reaktionsweg dominiert dann über einen Retro-Diels-Alder-Zerfall.

Unser Dank gilt dem *Verband der Chemischen Industrie* für die gewährte Förderung. Die Untersuchung wurde durch Chemikalienspenden von der *BASF Aktiengesellschaft* und der *Deutschen Shell-Chemie GmbH* in dankenswerter Weise unterstützt. A. R. dankt dem *Land Hessen* für ein GFG-Promotionsstipendium.

Experimenteller Teil

Alle Temperaturangaben sind unkorrigiert. – NMR-Spektren: Varian T-60, XL-100, CFT-20, Bruker WH 400 und Jeol FX-100. – Gaschromatographische Reinigungen und Trennungen: Wilkens Aerograph A-90-P3 mit $1.5 - 2 \text{ m} \times 0.63 \text{ cm}$ Säulen, stationäre Phase auf Chromosorb G-AW-DMCS 60–80 mesh, 150 ml He/min.

Synthesen

1. *7-(Dideuteriomethylen)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (2b)*: Unter Stickstoff wurde aus 600 g Quecksilber und 1.8 g (74 mmol) Magnesiumspänen unter Erwärmen Magnesiumamalgam bereitet. Nach dem Abkühlen wurde mit 100 ml Ether überschichtet. Unter intensivem Rühren tropfte man während 30 min eine Lösung von 8.94 g (33 mmol) Dideuteriomethyliodid (Deuterierungsgrad 86%) und 3.18 g (30 mmol) Quadricyclanon (**5**) in 100 ml Ether zu. Man hielt noch 12 h unter Rückfluß und dekantierte dann auf 200 ml eiskalte gesättigte Ammoniumchloridlösung. Der Bodenkörper wurde noch einmal mit 50 ml Ether digeriert. Die organischen Phasen wurden abgetrennt, nochmals mit Ammoniumchloridlösung und anschließend mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wurde das Lösungsmittel über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert und der Rückstand i. Vak. über eine Mikrosäulrohrkolonne fraktioniert: 1.8 g (58%) **2b** vom Sdp. $35^\circ\text{C}/10 \text{ Torr}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 3.52$ (s, 0.32 H), 3.75 (m, 2H), 6.70 (t, 4H).

2. *7-Isopropylidenbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (2c)*: 11.56 g (30 mmol) Isopropyltriphenylphosphonium-bromid wurden in 100 ml THF unter Stickstoff mit einer äquivalenten Menge *n*-Butyllithium in Hexan umgesetzt. Auf Zutropfen einer Lösung von 3.18 g (30 mmol) Quadricyclanon (**5**) in 20 ml THF schied sich ein farbloser Niederschlag ab, der nach 1 h Rückflußkochen kristallin wurde. Das Reaktionsgut wurde in 1 l Wasser eingegossen und viermal mit je 100 ml Petrolether ($40 - 60^\circ\text{C}$) extrahiert. Die organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne eingengt. Durch Fraktionieren des Rückstandes über eine Mikrosäulrohrkolonne erhielt man 2.7 g (68%) 3-Isopropylidentetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (**7c**) vom Sdp. $72^\circ\text{C}/20 \text{ Torr}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.60 - 1.85$ (m, 6H), 1.90 (s, 6H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 18.97, 22.24, 22.30, 119.68, 139.6$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ (132.2) Ber. C 90.85 H 9.15 Gef. C 90.82 H 9.23

1.32 g **7c** wurden in 30 ml Chloroform **2 d** mit 550 mg (0.5 mmol) $\text{PdI}_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}]_2$ belassen. Aus dem Reaktionsgut wurde das Lösungsmittel bei Normaldruck abdestilliert und der Rückstand an einer Mikrosäulrohrkolonne fraktioniert: 1.2 g (90%) **2c** vom Sdp. $65^\circ\text{C}/20 \text{ Torr}^{40}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.47$ (s, 6H), 4.10 (m, 2H), 6.90 (m, 4H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 18.40, 50.10, 94.21, 142.91, 165.59$.

3. 7-(Difluormethylen)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**2d**): 9.79 g (60 mmol) Tris(dimethylamino)phosphan in 30 ml THF wurden bei 0°C unter Stickstoff innerhalb von 30 min zu einer Lösung von 6.29 g (30 mmol) Dibromdifluormethan in 50 ml THF zuge tropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wurde eine Lösung von 3.18 g (30 mmol) Quadricyclanon (**5**) in 20 ml THF eingetro pft und noch weitere 2 h gerührt. Nach Einrühren in 1 l Wasser wurde viermal mit je 100 ml Petrolether (40–60°C) extrahiert. Die Extrakte wurden über MgSO₄ getrocknet, über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne vom Lösungsmittel befreit, worauf der Rückstand über eine Spaltrohrkolonne i. Vak. fraktioniert wurde: 2.1 g (50%) 3-(Difluormethylen)tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (**7d**) vom Sdp. 68°C/13 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.91 (s, 6H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 17.95, 22.1, 96.13, 150.42.

1.4 g (10 mmol) **7d** wurden wie unter 2. beschrieben isomerisiert. Das entstandene **2d** und das Lösungsmittel wurden vom Katalysator bei 10⁻² Torr abkondensiert. Durch präparative Gaschromatographie (Säule mit Apiezon M, 60°C) erhielt man 1.05 g (75%) **2d**. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.06 (m, 2H), 6.88 (m, 4H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 47.34, 124.26, 140.58, 143.72.

C₈H₆F₂ (140.1) Ber. C 68.57 H 4.32 **7d**: Gef. C 68.42 H 4.16
2d: Gef. C 68.25 H 4.39

4. 2-(Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-yliden)-1,3-dithian (**2e**): In 50 ml THF wurden unter Stickstoff 3.84 g (20 mmol) 2-(Trimethylsilyl)-1,3-dithian mit der äquivalenten Menge *n*-Butyllithium in Hexan bei –78°C metalliert. Man ließ die Temp. über 5 h auf 0°C ansteigen, kühlte auf –78°C ab und tropfte eine Lösung von 2.12 g (20 mmol) Quadricyclanon (**5**) in 20 ml THF ein. Dabei fiel unter Entfärbung der Lösung ein Niederschlag aus. Nach dem Auftauen über Nacht wurde das Gemisch in 300 ml Wasser eingetrührt und dreimal mit je 50 ml Chloroform extrahiert. Die organischen Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand ergab nach Umkristallisieren aus THF 3.5 g (56%) 2-(Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]hept-3-yliden)-1,3-dithian (**7e**) vom Schmp. 156°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.94–2.10 (m, 6H), 2.10–2.36 (m, 2H), 2.94 (t, 4H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.9, 25.0, 25.7, 31.0, 110.5, 154.8.

1.25 g (6 mmol) **7e** und 70 mg (Norbornadien-RhCl)₂ wurden in 10 ml CHCl₃ 3 d bei Raumtemp. belassen. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand unter Abtrennung des Katalysators zweimal aus Methanol umkristallisiert: 1.07 g (86%) **2e** vom Schmp. 159°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.96–2.22 (m, 2H), 2.74 (t, 4H), 4.28 (m, 2H), 6.84 (m, 4H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 26.0, 30.6, 50.9, 90.2, 141.6, 172.2.

C₁₁H₁₂S₂ (208.3) Ber. C 63.41 H 5.80 **7e**: Gef. C 63.46 H 5.94
2e: Gef. C 63.70 H 5.74

5. 7-(Dibrommethylen)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**2f**): Zu einer Lösung von 15.74 g (60 mmol) Triphenylphosphan in 50 ml trockenem Methylenchlorid wurde unter Stickstoff eine Lösung von 9.95 g (30 mmol) Tetrabrommethan in 50 ml Methylenchlorid getropft. Nach 30 min Rühren wurde zu der dunkelroten Lösung eine Lösung von 3.18 g (30 mmol) Quadricyclanon (**5**) in 20 ml Methylenchlorid eingetro pft und noch 6 h gerührt. Das Reaktionsgut wurde zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der feste Rückstand wurde pulverisiert und sechsmal mit je 50 ml Petrolether (40–60°C) ausgekocht. Die Extrakte wurden vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert: 3.8 g (47%) 3-(Dibrommethylen)tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (**7f**) vom Schmp. 57°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.86–2.02 (m, 2H), 2.02–2.14 (m, 4H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.30, 28.80, 71.15, 155.13.

1.57 g (6 mmol) **7f** wurden wie unter 2. beschrieben isomerisiert. Das rohe **2f** wurde vom Katalysator bei 50°C/10⁻² Torr abkondensiert: 1.44 g (92%) **2f** als farbloses Öl. Zur Analyse wurde

eine Probe gaschromatographisch gereinigt (Säule mit SE 30, 130°C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.09$ (m, 2H), 6.84 (m, 4H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 53.30, 61.47, 141.14, 169.21$.

$\text{C}_8\text{H}_6\text{Br}_2$ (261.9) Ber. C 36.68 H 2.31 7f: Gef. C 36.85 H 2.26
2f: Gef. C 36.88 H 2.26

6. 7-(Methoxymethylen)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (2g): Aus 4.66 ml (33 mmol) Diisopropylamin in 30 ml THF wurde bei 0°C durch Zugabe von 33 mmol *n*-Butyllithium in Hexan eine Lösung von Lithiumdiisopropylamid bereitet. Die durch Eintropfen von 8.41 g (33 mmol) Methoxymethyl(diphenyl)phosphanoxid⁴¹ in 50 ml THF erhaltene dunkelrote Lösung wurde auf –78°C abgekühlt. Dazu tropfte man eine Lösung von 3.18 g (30 mmol) Quadricyclanon (5) in 30 ml THF. Nach dem Auftauen wurde mit 100 ml gesätt. wäßr. Ammoniumchloridlösung hydrolysiert, nach Zugabe von 100 ml Ether wurden die Phasen sodann getrennt. Die wäßr. Phase wurde noch zweimal mit je 30 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden einmal mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Nach Trocknen bei 50°C i. Vak. blieben 10.3 g (ca. 98%) 3-[Diphenylphosphinoyl(methoxy)methyl]tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-ol zurück. Dessen Lösung in 100 ml THF tropfte man zu einer Suspension von 1.44 g (60 mmol) ölfreiem Natriumhydrid in 10 ml THF. Nach 24 h Rühren bei Raumtemp. wurde das abgeschiedene Natrium-diphenylphosphinit über Celite abfiltriert und noch zweimal mit wenig THF gewaschen. Das Filtrat wurde i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand über eine Mikropaltrrohrkolonne fraktioniert: 2.09 g (52%) 3-(Methoxymethylen)tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (7g) vom Sdp. 64°C/4 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.60$ (m, 1H), 1.82 (m, 2H), 1.87 (m, 2H), 2.01 (m, 1H), 3.67 (s, 3H), 6.29 (d, $J = 0.58$ Hz, 1H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 17.65, 18.66, 21.22, 23.54, 59.66, 125.61, 136.21$.

1.34 g (10 mmol) 7g wurden mit 115 mg (Norbornadien-RhCl)₂ in 10 ml CCl_4 1 d bei Raumtemp. belassen. Zur Stabilisierung wurde ein KOH-Plätzchen zugesetzt. Lösungsmittel und Produkt wurden bei 10^{-2} Torr vom Katalysator abkondensiert. Das gesuchte 2g wurde dann gaschromatographisch abgetrennt (Säule mit SE 30, 85°C): 965 mg (72%) 2g. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.44$ (s, 3H), 3.81 (m, 1H), 4.23 (m, 1H), 5.06 (d, $J = 0.47$ Hz, 1H), 6.89 (m, 4H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 47.90, 49.90, 59.39, 118.40, 143.45, 144.16, 153.98$.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$ (134.2) Ber. C 80.56 H 7.51 7g: Gef. C 80.38 H 7.54
2g: Gef. C 80.76 H 7.68

7. 7-Benzylidenbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (2h): 13.0 g (30 mmol) Benzyltriphenylphosphonium-bromid in 150 ml THF wurden unter Stickstoff mit einer äquivalenten Menge *n*-Butyllithium in Hexan umgesetzt. Nach Zutropfen von 3.18 g (30 mmol) Quadricyclanon (5) in 20 ml THF wurde noch 1 h unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgut wurde in 1 l Wasser eingerührt und viermal mit je 100 ml Petrolether (40–60°C) extrahiert. Die organische Phase wurde vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand zweimal aus Methanol umkristallisiert: 3.9 g (72%) 3-Benzylidentetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (7h) vom Schmp. 46°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.67$ (m, 1H), 1.93 (m, 2H), 1.98 (m, 2H), 2.11 (m, 1H), 6.71 (s, 1H), 7.18 (m, 1H), 7.32 (m, 2H), 7.45 (m, 2H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 18.21, 19.97, 21.87, 27.26, 117.86, 125.81, 127.98, 128.26, 139.19, 150.71$.

2.0 g (11 mmol) 7h wurden wie unter 2. beschrieben isomerisiert. Das Rohprodukt wurde bei 80°C/ 10^{-4} Torr umkondensiert: 1.5 g (75%) 2h als farbloses Öl. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.87$ (m, 1H), 4.36 (m, 1H), 5.10 (s, 1H), 6.88 (m, 4H), 7.05–7.25 (m, 5H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 49.41, 54.23, 95.24, 125.62, 127.88, 128.18, 137.11, 142.03, 142.71, 170.92$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}$ (180.2) Ber. C 93.29 H 6.71 7h: Gef. C 93.03 H 6.80
2h: Gef. C 92.99 H 6.66

8. 7-(2-Propenyliden)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**2i**): Zu einer Lösung von 8.43 g (22 mmol) Allyltriphenylphosphonium-bromid in 100 ml THF wurde unter Stickstoff eine äquivalente Menge von *n*-Butyllithium in Hexan zugetropft. Nach 3 h Rühren wurde eine Lösung von 2.12 g (20 mmol) Quadricyclanon (**5**) in 20 ml THF eingetropft, wobei sich ein farbloser Niederschlag abschied. Nach 12 h Rühren bei Raumtemp. wurde kurz aufgeköcht und dann auf 1 l Wasser gegossen. Das Reaktionsgut wurde fünfmal mit je 100 ml Petrolether (40–60°C) extrahiert. Die Extrakte wurden über MgSO₄ getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde mit 100 mg Pyrogallol versetzt und an einer Mikrospaltröhrenkolonne fraktioniert: 1.01 g (39%) 3-(2-Propenyliden)tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (**7i**) vom Sdp. 52°C/1 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.57 (m, 1H), 1.87 (m, 1H), 1.90 (m, 2H), 1.95 (m, 2H), 4.99 (d, J = 10 Hz, 1H), 5.16 (d, J = 17 Hz, 1H), 6.33 (d, J = 11 Hz, 1H), 6.69 (m, 1H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 18.61, 19.54, 21.63, 25.91, 113.72, 118.38, 135.38, 151.92.

820 mg (6.3 mmol) **7i**, 50 mg Pyrogallol und 315 mg PdI₂[(C₆H₅)₃Sb]₂ wurden in 15 ml CHCl₃ 2 d bei Raumtemp. belassen. Die flüchtigen Komponenten wurden bei 40°C/10⁻³ Torr abkondensiert und das Kondensat gaschromatographisch getrennt (Säule mit Apiezon M, 100°C): 450 mg (55%) **2i** als farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.83 (m, 1H), 4.21 (m, 1H), 4.81 (d, J = 11 Hz, 1H), 4.84 (d, J = 10 Hz, 1H), 4.96 (d, J = 17 Hz, 1H), 6.28 (m, 1H), 6.87 (m, 2H), 6.91 (m, 2H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 48.88, 52.96, 96.23, 113.28, 132.62, 141.97, 142.75, 172.43.

C₁₀H₁₀ (130.2) Ber. C 92.26 H 7.74 **7i**: Gef. C 92.29 H 8.03

2i: Gef. C 92.21 H 7.74

9. 7-[Bis(trimethylsilyl)methylen]bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**2l**): 6.97 g (30 mmol) Tris(trimethylsilyl)methan⁴²) in 100 ml THF/HMPT (4:1) wurden bei –78°C mit der äquivalenten Menge *tert*-Butyllithium versetzt. Nach 8 h Rühren bei –40°C wurde zu der orangefarbenen Lösung bei –78°C eine Lösung von 3.18 g (30 mmol) Quadricyclanon (**5**) in 30 ml THF eingetropft, wobei sich unter starker Wärmeentwicklung die Farbe aufhellte. Man ließ über 2 h auf Raumtemp. kommen, goß auf 500 ml Wasser und extrahierte dreimal mit 50 ml Petrolether (40–60°C). Die organischen Phasen wurden dreimal mit Wasser gewaschen und das erste Waschwasser noch zweimal mit Petrolether rückextrahiert. Die organischen Phasen wurden dann über Na₂SO₄ getrocknet und aus einem 50°-Bad i. Vak. von den flüchtigen Komponenten befreit. Der feste Rückstand wurde aus 20 ml Methanol umkristallisiert: 2.8 g (38%) 3-[Bis(trimethylsilyl)methylen]tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (**7l**) vom Schmp. 55°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.27 (s, 18H), 1.73–1.90 (m, 6H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 3.07, 18.97, 25.46, 126.71, 174.43.

2.5 g **7l** wurden wie unter 2. beschrieben isomerisiert: 2.2 g (88%) **2l** als farbloses Öl vom Sdp. 54°C/1 Torr, Schmp. 25°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.02 (s, 18H), 4.17 (m, 2H), 6.90 (t, 4H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 1.90, 54.78, 92.81, 140.04, 189.75.

C₁₄H₂₄Si₂ (248.2) Ber. C 67.66 H 9.73 **7l**: Gef. C 67.43 H 9.69

2l: Gef. C 67.83 H 9.81

10. 7-Cyclopropylidenbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**2m**): 11.5 g (30 mmol) Cyclopropyltriphenylphosphonium-bromid wurden in 100 ml THF mit der äquivalenten Menge *n*-Butyllithium in Hexan umgesetzt. Beim Eintropfen einer Lösung von 3.18 g (30 mmol) Quadricyclanon (**5**) in 50 ml THF schied sich ein farbloser Niederschlag ab, der nach 1 h Erhitzen unter Rückfluß kristallin wurde. Das Reaktionsgut wurde in 1 l Wasser eingeleitet und viermal mit je 100 ml Petrolether (40–60°C) extrahiert. Die organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde über eine Mikrospaltröhrenkolonne fraktioniert: 2.6 g (65%) 3-Cyclopropylidentetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (**7m**) vom Sdp. 51°C/4 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.23 (s, 4H), 1.67–3.03 (m, 6H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 2.79, 18.26, 24.66, 108.17, 135.29.

1.95 g (15 mmol) **7m** wurden wie unter 2. beschrieben isomerisiert: 1.75 g (90%) **2m** vom Sdp. 35°C/4 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.97 (s, 4H), 4.07 (m, 2H), 6.97 (t, 4H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 2.58, 52.50, 83.41, 142.42, 159.48.

C₁₀H₁₀ (130.2) Ber. C 92.26 H 7.74 **7m**: Gef. C 91.60 H 7.73
2m: Gef. C 92.31 H 7.71

11. 2,2-Dibromspiro[cyclopropan-1,3'-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan] (**8**): Eine Lösung von 6.25 g (60 mmol) 3-Methylentetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (**7a**) in 46 g (180 mmol) Bromoform wurde mit 20 ml 50proz. Natronlauge und 0.4 g Benzyltriethylammonium-chlorid 4 h bei 40°C turbiniert. Das Reaktionsgut wurde zwischen 100 ml Wasser und 50 ml Chloroform verteilt, die organische Phase abgetrennt und noch zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert: 16.2 g (98%) **8** als farblose Kristalle vom Schmp. 71°C. Dieser weicht von den Angaben in Lit.²⁰⁾ (Schmp. 54°C) ab. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.35 (t, 2H), 1.82–1.85 (m, 2H), 1.91–1.95 (m, 2H), 2.07 (s, 2H); vgl. Lit.²⁰⁾. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 16.90, 18.04, 28.91, 31.49 (2C), 46.80; vgl. Lit.²⁰⁾.

C₉H₈Br₂ (276.0) Ber. C 39.17 H 2.92 Gef. C 39.33 H 3.08

12. 7-Vinylidenbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**2n**): Zu einer Lösung von 8.26 g (30 mmol) **8** in 80 ml Ether wurde unter Stickstoff bei – 30 bis – 40°C eine äquivalente Menge *n*-Butyllithium in Hexan über 30 min zugetropft. Man ließ auf Raumtemp. kommen, rührte in 500 ml Wasser ein und extrahierte die wäflr. Phase viermal mit je 50 ml Petrolether (40–60°C). Die vereinigten organischen Phasen wurden noch einmal mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und über eine 30-cm-Vigreux-Kolonnen auf 20 ml eingengt. Durch Fraktionierung an einer Mikrosपालrohrkolonne erhielt man 2.1 g (60%) 3-Vinylidentetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (**7n**) vom Sdp. 74°C/13 Torr, Schmp. 29°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.85–2.05 (m, 6H), 5.00 (s, 2H); vgl. Lit.²⁰⁾. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 18.49, 26.78, 77.85, 107.14, 200.61; vgl. Lit.²⁰⁾.

1.74 g (15 mmol) **7n** wurden wie unter 2. beschrieben isomerisiert, wobei teilweise Polymerisation eintrat. Die flüchtigen Bestandteile wurden bei 10^{–2} Torr abkondensiert und gaschromatographisch aufgetrennt (Säule mit Apiezon M, 100°C): 870 mg (50%) **2n**. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.04 (m, 2H), 4.89 (s, 2H), 6.88 (m, 4H); vgl. Lit.²⁰⁾. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 52.42, 82.56, 137.18, 142.42, 185.43; vgl. Lit.²⁰⁾.

C₉H₈ (116.1) Ber. C 93.06 H 6.94 **7n**: Gef. C 93.09 H 7.04
2n: Gef. C 92.92 H 6.98

Thermolysen

Zur Thermolyse wurden die Substanzen aus einem kleinen Kölbchen i. Vak. verdampft und durch ein waagrechtes Quarzrohr von 1.2 cm Durchmesser destilliert, das von außen über einen Ni/Cr-Widerstandsdraht geheizt wurde. Die verwendeten Quarzrohre hatten folgende Längen: I, 15 cm; II, 20 cm; III, 6 cm. Die Thermolyseprodukte wurden am Ende der Heizzone (a) in einer auf – 196°C gekühlten Kühlfalle aufgefangen oder (b) direkt auf einen auf – 196°C gekühlten Finger aufgedampft, von dem sie beim Auftauen in ein NMR-Rohr oder eine andere Meßzelle abtropfen konnten. Die angegebenen Temperaturen wurden bei 10^{–3} Torr im Inneren des Quarzrohres mit einem Thermometer bestimmt. Sie erheben keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit, sondern haben den Charakter einer Apparatekonstante. Die Ausbeuten wurden NMR-spektroskopisch bestimmt, nachdem man dem Thermolysat eine definierte Menge Methylenchlorid als inneren Standard zugesetzt hatte. Die GC/MS-Analysen wurden mit Hilfe eines Varian MAT 711-Massenspektrometers ausgeführt, das mit einem Varian 1700-Gaschromatographen gekoppelt war. Zur Verwendung kam eine 2.5 m × 0.3 cm-Säule mit 5% SE 52 auf Chromosorb G/80–100 mesh, 40 ml N₂/min.

1. *7-Methylenbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (2a, b)*: 100 mg **2a** wurden über 2 h bei 1 Torr durch die auf 300 °C geheizte Apparatur I(a) destilliert. In dem beim Auftauen der Kühlfalle entweichenden Gas war Acetylen nachweisbar⁶⁾. Anhand des ¹H-NMR-Spektrums ließ sich die Bildung von 3.5% Benzol und 96.5% Fulven nachweisen. Bei der entsprechenden Thermolyse von 100 mg **2b** fand man 8.8% Benzol und 91.2% Fulven. Durch GC/MS-Analyse ließ sich der Deuterierungsgrad des Benzols zu 87%, der des Fulvens zu 83% bestimmen.

2. *7-Isopropylidenbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (2c)*: 180 mg wurden bei 1 Torr über 6 h durch die auf 300 °C geheizte Apparatur I(a) destilliert. In den beim Auftauen der Kühlfalle entweichenden Gasen ließ sich Acetylen nachweisen. Aus den ¹H-NMR- und IR-Spektren des Thermolysats in CS₂ war die Bildung von 6,6-Dimethylfulven (**4c**) (80%) zu erkennen⁴³⁾.

3. *7-(Difluormethylen)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (2d)*: 50 mg wurden bei 1 Torr über 20 min durch die auf 300 °C geheizte Apparatur I(a) destilliert. Beim Auftauen der Kühlfalle polymerisierte das Material durch, in den entweichenden Gasen ließ sich Acetylen nachweisen⁶⁾. – 86 mg **2d** wurden bei 1 Torr über 30 min durch die auf 650 °C geheizte Apparatur III(b) destilliert. Das Kondensat wurde bei –78 °C in 0.5 ml [D₆]Aceton gelöst. Die gemessenen spektroskopischen Daten stehen mit der Bildung von 21 mg (30%) 6,6-Difluorfulven (**4d**) im Einklang: ¹H-NMR (–70 °C): δ = 5.88 (m, 2H), 5.97 (m, 2H). – ¹³C-NMR (–70 °C): erkennbar nur δ = 119.8, 132.2 (*J*_{CF} = 5 Hz). – MS: *m/e* = 114 (62%), 88 (17), 76 (14), 75 (7), 63 (10).

4. *2-(Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-yliden)-1,3-dithian (2e)*: 126 mg wurden aus einem 70°-Bad bei 1 Torr über 8 h durch die auf 350 °C geheizte Apparatur I(a) sublimiert. Beim Auftauen der Kühlfalle entwich Acetylen⁶⁾. Das Kondensat wurde in CDCl₃ aufgenommen. – ¹H-NMR: δ = 2.33 (m, 2H), 3.10 (t, 4H), 6.53 (m, 4H), vgl. Lit.⁴⁴⁾. – ¹³C-NMR: δ = 24.1, 29.1, 50.9, 118.1, 129.5, 141.2. Die Daten weisen auf die Bildung von 85 mg (78%) 2-Cyclopentadienyliden-1,3-dithian (**4e**) hin.

5. *7-(Dibrommethylen)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (2f)*: 156 mg wurden bei 10^{–4} Torr über 4 h durch die auf 450 °C geheizte Apparatur II(a) destilliert. In dem beim Auftauen der Kühlfalle entweichenden Gas ließ sich Acetylen nachweisen⁶⁾. Das Kondensat wurde in wenig CS₂ aufgenommen. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte bei δ = 6.0–6.4 die charakteristischen Signale für 6,6-Dibromfulven (**4f**)⁴⁵⁾ (60%) und für *m*-Dibrombenzol. Bei der GC/MS-Analyse konnte ein Massenspektrum von **4f** aufgenommen werden, das mit den Literaturangaben⁴⁶⁾ übereinstimmte.

6. *7-(Methoxymethylen)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (2g)*: 48 mg wurden bei 1 Torr über 3 h durch die auf 700 °C geheizte Apparatur III(b) destilliert. Während der Thermolyse wurden durch einen seitlichen Ansatz 0.5 ml [D₆]Aceton und 30 µl Methylenchlorid auf den Kühlfinger aufgetragen. Nach Beendigung der Thermolyse wurde mit N₂ belüftet und das Kondensat bei –78 °C NMR-spektroskopisch vermessen: Man erkannte die Signale von 1-Methylcyclopentadien⁴⁷⁾, 2-Methylcyclopentadien⁴⁷⁾, Benzol und 6-Methoxyfulven (**4g**): ¹H-NMR: δ = 3.98 (s, 3H), 6.24 (m, 1H), 6.26 (m, 1H), 6.38 (m, 1H), 6.48 (m, 1H), 7.22 (s, 1H). – ¹³C-NMR: δ = 62.0, 116.3, 124.3, 125.5, 126.6, 129.9, 157.6. Die GC/MS-Analyse zeigte die Anwesenheit der Methylcyclopentadiene, von Benzol und von 6-Methoxyfulven (**4g**): *m/e* = 109 (18%), 108 (100), 92 (40), 79 (94), 78 (99), 77 (49), 65 (69), 64 (26), 63 (38), 62 (14), 52 (20), 51 (36), 50 (25), 39 (83).

7. *7-Benzylidenbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (2h)*: 72 mg wurden bei 10^{–4} Torr über 6 h durch die auf 500 °C geheizte Apparatur II(a) destilliert. In dem beim Auftauen der Kühlfalle entweichenden Gas ließ sich Acetylen nachweisen⁶⁾. Das Kondensat wurde in wenig CCl₄ aufgenommen. Das ¹H-NMR-Spektrum und das ¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃) zeigten die charakteristischen Signale von 6-Phenylfulven (**4h**)⁴⁸⁾ (78%). Bei der GC/MS-Analyse erhielt man ein Massenspektrum, das mit den Angaben für **4h** übereinstimmte⁴⁹⁾.

8. *7-(2-Propenyliden)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien* (**2i**): 50 mg wurden bei 1 Torr über 3 h durch die auf 500°C geheizte Apparatur II(a) destilliert. In dem beim Auftauen der Kühlfalle entweichenden Gas ließ sich Acetylen nachweisen⁶⁾. Durch GC/MS-Analyse des Kondensats erkannte man die Anwesenheit von 6-Vinylfulven (**4i**)⁵⁰⁾, Inden und Naphthalin. Nach einer gleichartigen Thermolyse von 50 mg bei 400°C zeigte das ¹H-NMR-Spektrum charakteristische Signale bei $\delta = 3.01$ und 3.08, 10?, und zwei weiter aufgespaltene Dubletts bei $\delta = 5.04$ und 5.24, 9⁵¹⁾?. Daraus lassen sich die relativen Ausbeuten wie folgt abschätzen: Naphthalin 7%, Benzol 1.5%, 9 64%, 10 27%.

9. *7-(Dicyanmethylen)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien* (**2j**): 130 mg wurden bei 10⁻⁴ Torr über 10 h durch die auf 450°C geheizte Apparatur I(a) destilliert. Zwischen Quarzrohr und Kühlfalle schieden sich 32 mg (25%) rote Nadeln ab, die anhand ihres IR-Spektrums als 8,8-Dicyanheptafulven (**12**)⁵²⁾ identifiziert wurden. Das beim Auftauen der Kühlfalle entweichende Gas ließ sich als Acetylen identifizieren⁶⁾. Der Rückstand der Kühlfalle polymerisierte beim Auftauen durch.

10. *7-(Cyclopentadienyliden)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien* (**2k**): 160 mg wurden bei 10⁻⁴ Torr über 6 h durch die auf 500°C geheizte Apparatur I(a) destilliert. Das beim Auftauen der Kühlfalle entweichende Gas wurde als Acetylen identifiziert⁶⁾. Das Kondensat wurde mit wenig CCl₄ aufgenommen und an einer 60 cm langen Säule von Kieselgel mit CCl₄ chromatographiert. Als erstes wurde Naphthalin eluiert. Eine kleine blaue Fraktion wurde anhand der IR- und UV-Daten als Azulen identifiziert. Eine rote Fraktion mit hoher Polymerisationstendenz konnte anhand des ¹H-NMR-Spektrums als Sesquifulvalen⁵³⁾ identifiziert werden. Aus dem Gaschromatogramm ergaben sich die relativen Ausbeuten zu: 13, 38%; Naphthalin, 46%; Azulen, 4%.

11. *7-[Bis(trimethylsilyl)methylen]bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien* (**2l**): 220 mg wurden bei 10⁻³ Torr über 3 h durch die auf 400°C geheizte Apparatur I(a) destilliert. Das Kondensat wurde in CCl₄ aufgenommen, das ¹H-NMR-Spektrum zeigte zwei Singuletts bei $\delta = 7.26$ und 0, entsprechend einer annähernd quantitativen Bildung von Benzol und Bis(trimethylsilyl)acetylen (**14**).

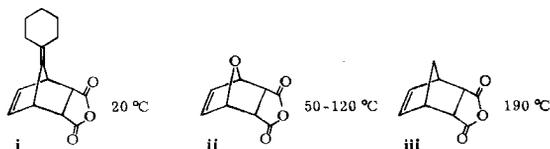
12. *7-Cyclopropylidenbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien* (**2m**): 250 mg wurden bei 1 Torr über 3 h durch die auf 650°C geheizte Apparatur II(a) destilliert. Das Kondensat wurde durch präparative Gaschromatographie (Apiezon M, 100°C) aufgetrennt. Die erste Fraktion zeigte im ¹H-NMR-Spektrum im wesentlichen nur ein Singulett bei $\delta = 1.45$. Das UV-Spektrum mit $\lambda_{\max} = 255$ nm und das Massenspektrum mit $M^+ = 104$ wären mit der Bildung von **15** vereinbar. Die zweite Fraktion enthielt Inden, die dritte Fraktion weitgehend 1,2-Dihydronaphthalin (**17**).

70 mg wurden bei 1 Torr über 2 h durch die auf 450°C geheizte Apparatur III(a) destilliert. Anhand des ¹H-NMR-Spektrums erkannte man die Bildung von 2'-Methylenspiro[bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7,1'-cyclopropan] (**16**) (33%), von unumgesetztem Ausgangsmaterial, von **17**, **18** und von Benzol. **16**: ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.08$ (dd, $J = 2.60$ und 1.97 Hz, 2H), 3.25 (m, 2H), 5.13 (m, 1H), 5.39 (m, 1H), 6.83 (m, 2H), 6.86 (m, 2H).

13. *7-Vinylidenbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien* (**2n**): 92 mg wurden bei 10⁻² Torr über 40 min durch die auf 500°C geheizte Apparatur II(a) destilliert. Das Thermolysat wurde in CDCl₃ aufgenommen. Das ¹H-NMR-Spektrum und das ¹³C-NMR-Spektrum zeigten die Anwesenheit von Phenylallen (**20**)⁵⁴⁾ (38%), 1-Phenylpropin (**21**)⁵⁵⁾ (37%) und von Benzol (16%).

14. *Bis(bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-yliden)methan* (**2o**): 71 mg wurden bei 10⁻⁴ Torr während 11 h durch die auf 300°C geheizte Apparatur I(a) sublimiert. Im Anfang der Heizzone war eine deutliche Abscheidung von Kohle zu beobachten. Das am Ende der Heizzone abgelagerte Material bestand laut GC/MS-Analyse aus zahlreichen Isomeren der Molmasse 192. In der Kühlfalle wurden laut ¹H-NMR-Spektrum 72% Benzol kondensiert.

- 1) XVII. Mittel.: R. W. Hoffmann und W. Barth, Chem. Ber. **118**, 634 (1985).
- 2) J. M. Landesberg und J. Sieczkowski, J. Am. Chem. Soc. **93**, 972 (1971); dort weitere Literatur.
- 3) R. W. Hoffmann, H. Kurz, M. T. Reetz und R. Schüttler, Chem. Ber. **108**, 109 (1978).
- 4) R. F. C. Brown, Pyrolytic Methods in Organic Chemistry, Academic Press, New York 1980; U. E. Wiersum, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **101**, 317 (1982).
- 5) Bedingungen wie in: R. W. Hoffmann, R. Schüttler und I. H. Loof, Chem. Ber. **110**, 3410 (1977), dort App. b).
- 6) E. Pietsch und A. Kotowski, Angew. Chem. **44**, 309 (1931).
- 7) R. F. C. Brown, F. W. Eastwood und G. L. McMullen, Aust. J. Chem. **30**, 179 (1977); R. F. C. Brown, F. W. Eastwood und G. P. Jackman, ebenda **31**, 579 (1978).
- 8) J. E. Kent und A. J. Jones, Aust. J. Chem. **23**, 1059 (1970); T. J. Henry und R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. **94**, 5103 (1972); C. Wentrup und P. Müller, Tetrahedron Lett. **1973**, 2915.
- 9) R. W. Hoffmann und R. Hirsch, Liebigs Ann. Chem. **727**, 222 (1969).
- 10) D. Hasselmann, Chem. Ber. **107**, 3486 (1974).
- 11) Vgl. M. L. Steigerwald, W. A. Goddard III und D. A. Evans, J. Am. Chem. Soc. **101**, 1994 (1979); G. Ahlgren, Tetrahedron Lett. **1979**, 915.
- 12) Man vergleiche die leicht eintretende Retro-Diels-Alder-Reaktion bei i¹³⁾, ii¹⁴⁾ mit der von iii¹⁵⁾:



- 13) R. B. Woodward und H. Baer, J. Am. Chem. Soc. **66**, 645 (1944).
- 14) O. Diels und K. Alder, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **62**, 554 (1929); vgl. S. Seltzer, J. Am. Chem. Soc. **87**, 1534 (1965).
- 15) Siehe z. B.: J. A. Berson, R. D. Reynolds und W. M. Jones, J. Am. Chem. Soc. **78**, 6049 (1956).
- 16) H. Babsch, H. Fritz und H. Prinzbach, Tetrahedron Lett. **1975**, 4677.
- 17) H. Hogeveen und H. C. Volger, J. Am. Chem. Soc. **89**, 2486 (1967).
- 18) H. Babsch, Dissertation, Univ. Freiburg 1977.
- 19) H. Babsch, Diplomarbeit, Univ. Freiburg 1973.
- 20) D. N. Butler und I. Gupta, Can. J. Chem. **60**, 415 (1982).
- 21) F. J. Soderquist, H. D. Boyce und M. W. Putman, US-Pat. 3404191 (01.10.1968) [Chem. Abstr. **70**, 19769z (1969)].
- 22) H. Bingmann, A. Beck, H. Fritz und H. Prinzbach, Chem. Ber. **114**, 1679 (1981); H. Prinzbach, H. Bingmann, A. Beck, D. Hunkler, H. Sauter und E. Hädicke, Chem. Ber. **114**, 1697 (1981).
- 23) Siehe H. Bingmann, A. Beck, H. Fritz und H. Prinzbach, Chem. Ber. **114**, 1679 (1981), und dort zitierte Lit.
- 24) D. C. Jongh und D. A. Brent, J. Org. Chem. **35**, 4204 (1970).
- 25) K. P. Zeller und C. Wentrup, Z. Naturforsch., Teil B **36**, 852 (1981), und dort zitierte Lit.
- 26) Siehe z. B. J. J. Gajewski und S. K. Chou, J. Am. Chem. Soc. **99**, 5696 (1977); dort weitere Lit.
- 27) R. D. Miller und D. Kaufmann, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1978**, 496.
- 28) M. R. Willcott III und C. J. Boriack, J. Am. Chem. Soc. **90**, 3287 (1968); W. D. Crow und M. N. Paddon-Row, Aust. J. Chem. **26**, 1705 (1973); R. W. Hoffmann und R. Schüttler, Chem. Ber. **108**, 844 (1975); R. W. Hoffmann, R. Schüttler und I. H. Loof, ebenda **110**, 3410 (1977).
- 29) Vgl. H. Sauter, H.-G. Hörster und H. Prinzbach, Angew. Chem. **85**, 1106 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 991 (1973); siehe z. B.: H. Prinzbach, H.-J. Herr und W. Regel, Angew. Chem. **84**, 113 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 131 (1972); H. Prinzbach und M. Thyes, Chem. Ber. **104**, 2489 (1971), dort Zit. 54.
- 30) Siehe z. B.: P. S. Skell, J. J. Havel und M. J. McGlinchey, Acc. Chem. Res. **6**, 97 (1973).
- 31) H.-D. Martin, B. Mayer, R. W. Hoffmann, A. Riemann und P. Rademacher, Chem. Ber. **118**, 2514 (1985), nachstehend.
- 32) L. Salem, Chem. Brit. **5**, 449 (1969); L. Salem, Chem. Phys. Lett. **3**, 99 (1969); L. Salem und J. S. Wright, J. Am. Chem. Soc. **91**, 5947 (1969); L. Salem, Electrons in Chemical Reactions: First Principles, Wiley-Interscience, New York 1982; R. G. Pearson, J. Mol. Struct. **103**, 25

- (1983); *R. G. Pearson*, Symmetry Rules for Chemical Reactions, Wiley-Interscience, New York 1976.
- 33) *D. W. Wertz* und *M. A. Moseley*, Spectrochim. Acta, Part A **36**, 467 (1980); *I. W. Levin* und *W. C. Harris*, ebenda **29**, 1815 (1973).
- 34) *H.-D. Martin* und *B. Mayer*, Angew. Chem. **95**, 281 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 283 (1983).
- 35) *L. Asbrink*, *C. Fridh* und *E. Lindholm*, Chem. Phys. Lett. **52**, 63, 69, 76 (1977).
- 36) *E. Heilbronner* und *H.-D. Martin*, Helv. Chim. Acta **55**, 1490 (1972); *R. W. Hoffmann*, *R. Schüttler*, *W. Schäfer* und *A. Schweig*, Angew. Chem. **84**, 533 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 512 (1972); *D. Chadwick*, *D. C. Frost* und *L. Weiler*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 4962 (1971).
- 37) *G. Ahlgren*, Tetrahedron Lett. **1979**, 915.
- 38) *Y. Apeloig* und *R. Schreiber*, Tetrahedron Lett. **1978**, 4555, und *Y. Apeloig*, persönliche Mitteilung, 1981.
- 39) Für einen anderen Fall eines Orbitalkoeffizienten kontrollierten Reaktionsverlaufs siehe *R. W. Hoffmann* und *J. Becherer*, Tetrahedron **34**, 1187 (1978).
- 40) *H.-D. Martin* und *D. Forster*, Angew. Chem. **84**, 65 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 54 (1972).
- 41) *C. Earnshaw*, *C. J. Wallis* und *S. Warren*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1979**, 3099.
- 42) *R. L. Merker* und *M. J. Scott*, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2243 (1963).
- 43) *D. Meuche*, Helv. Chim. Acta **49**, 1278 (1966).
- 44) *R. Gompper* und *E. Kutter*, Chem. Ber. **98**, 2825 (1965).
- 45) *J. Krebs*, *A. Weber* und *M. Neuenschwander*, Chimia **35**, 55 (1981).
- 46) *C. Mober* und *M. Nilsson*, J. Organomet. Chem. **49**, 243 (1973).
- 47) *V. A. Korenevsky* und *N. M. Sergejev*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 8586 (1972).
- 48) *O. Otter*, *H. Mühle*, *M. Neuenschwander* und *H. P. Kellerhals*, Helv. Chim. Acta **62**, 1626 (1979).
- 49) *Y. Kitahara*, *I. Murata* und *K. Shirahata*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **39**, 629 (1966).
- 50) *M. Neuenschwander*, *D. Meuche* und *H. Schaltegger*, Helv. Chim. Acta **46**, 1760 (1963).
- 51) *D. J. Bertelli*, *C. Golino* und *D. L. Dreyer*, J. Am. Chem. Soc. **86**, 3329 (1964).
- 52) *T. Nozoe*, *T. Mukai*, *K. Osaka* und *N. Shishido*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **34**, 1384 (1961).
- 53) *W. K. Schenk*, *R. Kyburz* und *M. Neuenschwander*, Helv. Chim. Acta **58**, 1099 (1975).
- 54) *T. Okuyama*, *K. Izawa* und *T. Fueno*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **47**, 410 (1971).
- 55) Sadtler Handbook of Proton NMR-Spectra, Heyden & Son, Ltd., London 1978.

[125/84]