

Substituenten-Einfluß auf die lichtinduzierte Isomerisierung des Homofulven-Systems: Photo-Isomerisierung des Singulett-angeregten 1,2,3,5-Tetramethyl-4-methylen-*endo*- und -*exo*-6-(trifluormethyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-ens

Hans Albert Brune*, Peter Lach und Günter Schmidtberg

Lehrstuhl für Organische Chemie I und Sektion für Massenspektrometrie der Universität Ulm, Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm/Donau

Eingegangen am 6. Juli 1984

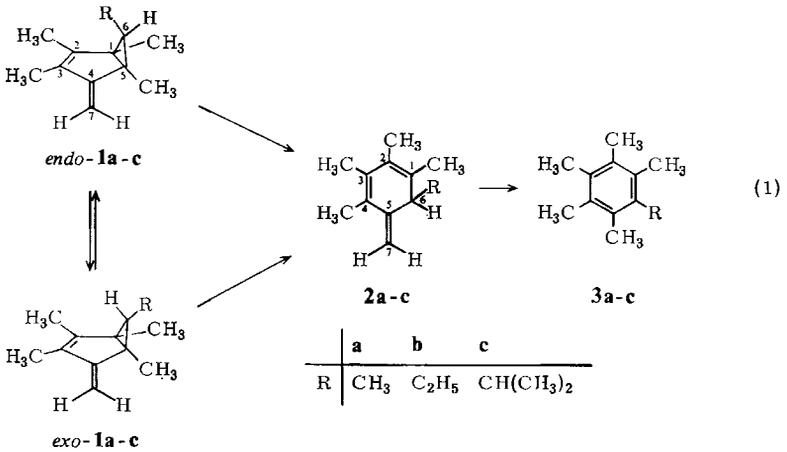
Die Synthese der Diastereomeren-Paare 1,2,3,5-Tetramethyl-4-methylen-*endo*- und -*exo*-6-(trifluormethyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-en (*endo*-1d und *exo*-1d) bzw. [6-D]-*endo*-1d und [6-D]-*exo*-1d wird beschrieben. Die Diastereomeren werden nach Singulett-Anregung übereinstimmend zu einem Gemisch von 1,2,3,5-Tetramethyl-6-methylen-*endo*- und -*exo*-4-(trifluormethyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-en (*endo*-7 und *exo*-7) bzw. [4-D]-*endo*-7 und [4-D]-*exo*-7 isomerisiert. Ein Mechanismus für diesen – vom Verhalten der alkylsubstituierten Homofulvene stark abweichenden – Reaktionsverlauf wird vorgeschlagen.

Influence of Substituents on the Light-Induced Isomerization of the Homofulvene System: Photo-Isomerization of the Singlet Excited 1,2,3,5-Tetramethyl-4-methylene-*endo*- and -*exo*-6-(trifluoromethyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-ene

Syntheses of the diastereomeric pairs 1,2,3,5-tetramethyl-4-methylene-*endo*- and -*exo*-6-(trifluoromethyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-ene (*endo*-1d and *exo*-1d) as well as [6-D]-*endo*-1d and [6-D]-*exo*-1d are reported. Following singlet excitation both diastereomers are isomerized to a mixture of 1,2,3,5-Tetramethyl-6-methylene-*endo*- and -*exo*-4-(trifluoromethyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-ene (*endo*-7 and *exo*-7) as well as [4-D]-*endo*-7 and [4-D]-*exo*-7. A mechanism for this – from the singlet excited isomerization of the alkyl-substituted homofulvenes different – reaction path is suggested.

Die Bindungs-Systeme von *endo*-6-Alkyl- (*endo*-1a–c) und *exo*-6-Alkyl-4-methylenbicyclo[3.1.0]hex-2-en (*exo*-1a–c) isomerisieren nach Singulett-Anregung übereinstimmend zum 6-Alkyl-5-methylen-1,3-cyclohexadien-System (2a–c); gleichzeitig wird eine reversible *endo*-1 \rightleftharpoons *exo*-1-Isomerisierung und außerdem die irreversible Umwandlung von 2a–c in die entsprechend substituierten Alkylbenzole 3a–c beobachtet^{1–5}).

Durch Markierung an C-6 wurde nachgewiesen, daß hierbei C-6 von *endo*-1 bzw. *exo*-1 in C-6 von 2 übergeht^{3–5}; beim Übergang von 1 nach 2 tritt daher – weil C-6 in 1 durch ein Kohlenstoffatom (nämlich C-5) von der *exo*-Methylengruppe isoliert ist, ihr in 2 dagegen unmittelbar benachbart steht – eine kompliziertere Gerüstumlagerung ein. Aus diesen Untersuchungen ging gleichzeitig hervor, daß der Ersatz der 6-CH₃-Gruppe in 1a³ durch die Ethyl-⁴) oder Isopropylgruppe^{4,5}) – in *endo*- oder in *exo*-Position – den Mechanismus von (1) offenbar nicht grundlegend verändert. Demgegenüber erzeugt die Einführung einer Phenylgruppe an C-6 einen grundlegend veränderten Verlauf der Photo-Isomerisierung^{6–8}). Der Mechanismus von (1) wird somit



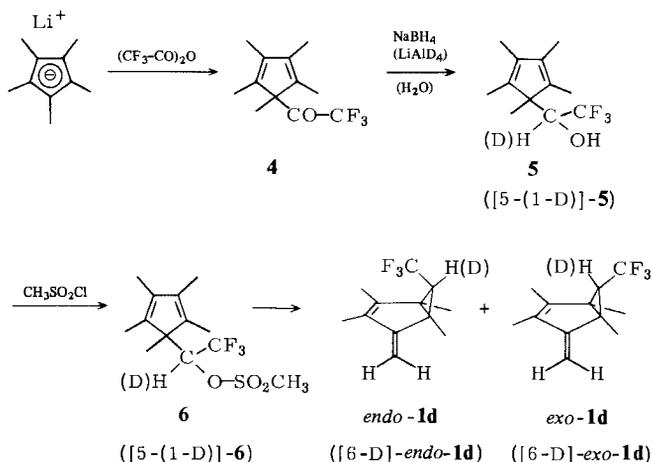
offensichtlich in empfindlicher Weise durch den Charakter der Substituenten an C-6 beeinflusst. Wir haben daher den Substituenteneinfluß auf den Verlauf der Photo-Isomerisierung (1) systematisch untersucht und berichten hier am Beispiel von 1,2,3,5-Tetramethyl-4-methylen-*endo*- und -*exo*-6-(trifluormethyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-en (*endo-1d* und *exo-1d*) über die Auswirkung eines ausschließlich induktiv elektronenziehend wirkenden Substituenten an C-6 auf den Mechanismus von (1).

Synthesen

Aus Pentamethylcyclopentadienyllithium und Trifluoracetanhydrid wurde 1,2,3,4,5-Pentamethyl-5-(trifluoracetyl)-1,3-cyclopentadien (**4**) erhalten; durch Reduktion mit NaBH₄ entstand daraus 1,2,3,4,5-Pentamethyl-5-(2,2,2-trifluor-1-hydroxyethyl)-1,3-cyclopentadien (**5**), das – ohne Trennung in die Enantiomeren – mit Methansulfonylchlorid in seinen Methansulfonsäureester (**6**) übergeführt wurde; dieser wird durch die Trifluormethylgruppe so weit stabilisiert, daß er ohne Schwierigkeit in Substanz isoliert werden konnte, während die Methansulfonsäureester der 5-(1-Hydroxyalkyl)-1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-cyclopentadiene beim Versuch ihrer Isolierung durch Eliminierung direkt in Alkylpentamethylbenzol übergingen^{4,5,9}). Durch 1,4-Eliminierung von Methansulfonsäure aus **6** mit 1,2-Diaminobenzol in Diethylenglycol und rasche Abtrennung des als thermisch wenig stabil vermuteten (s. u.) Produktes wurde mit 70% Gesamtausbeute ein Gemisch von 1,2,3,5-Tetramethyl-4-methylen-*endo*-6-(trifluormethyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-en (*endo-1d*) (47%) und 1,2,3,5-Tetramethyl-4-methylen-*exo*-6-(trifluormethyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-en (*exo-1d*) (23%) isoliert, das durch HPLC in die reinen Diastereomeren getrennt wurde.

Bereits die ersten Versuche über das photochemische Verhalten von *endo-1d* und *exo-1d* offenbarten, daß hieraus Isomerisierungsprodukte anderer Struktur als nach (1) aus den alkylsubstituierten *endo-1a-c* und *exo-1a-c* entstanden. Daher wurden zur Verfolgung des Verlaufs der Photo-Isomerisierungen von *endo-1d* und *exo-1d* auch die zugleich an C-6 Deuterium-markierten Derivate in die Untersuchung einbezogen. Dazu wurde **4** mit Lithiumaluminiumdeuterid zu 5-(1-Deuterio-2,2,2-trifluor-1-

hydroxyethyl)-1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-cyclopentadien ([5-(1-D)]-5) reduziert. Aus dessen Methansulfonsäureester [5-(1-D)]-6 wurden auf gleichem Wege die Diastereomeren [6-D]-*endo*-1d und [6-D]-*exo*-1d in übereinstimmenden Ausbeuten synthetisiert.



Die Konfigurationen wurden auf der Basis eines bereits in Lit.^{4,9)} beschriebenen Kriteriums bestimmt: steht der voluminöse und damit elektronenreiche Substituent an C-6 in *endo*-Position, so erscheinen die Signale der Protonen der 4-Methylen-Gruppe durch die Auswirkung der magnetischen Anisotropie des Substituenten als zwei um 0.1–0.2 ppm getrennte Singulets, während sie bei *exo*-Stellung des Substituenten – Fehlen des Anisotropie-Einflusses – zu einem verbreiterten Singulett zusammenfallen. Außerdem werden bei *exo*-Stellung der CF₃-Gruppe die ¹H-NMR-Signale von 1-CH₃ und 5-CH₃ mit ⁵J[F,H] = 1.2 Hz zu Quartetts aufgespalten, während 2-CH₃ und 3-CH₃ als Singulets erscheinen. Umgekehrt erzeugen bei *endo*-Position der CF₃-Gruppe 1-CH₃ und 5-CH₃ Singulets, und die Signale von 2-CH₃ bzw. 3-CH₃ werden mit 1.0 bzw. 0.8 Hz zu Quartetts aufgespalten.

endo-1d und *exo*-1d sind – im Gegensatz zu den relativ unbeständigen alkylsubstituierten *endo*-1a–c und *exo*-1a–c – thermisch unerwartet beständig. Lösungen in Xylol zeigten nach fünftägigem Erwärmen auf 60°C keine Veränderungen der Homofulven-Struktur; sie blieb sogar bei kurzfristigem Erhitzen unter Rückfluß erhalten. Auch das Auflösen von *endo*-1d bzw. *exo*-1d in wasserfreier Essigsäure erzeugte keine strukturellen Änderungen, während nach Zugabe von Trifluoressigsäure unter Blaufärbung nach einer Stunde Isomerisierung zu einer einheitlichen Verbindung eingetreten war, die als Pentamethyl(trifluormethyl)benzol identifiziert wurde.

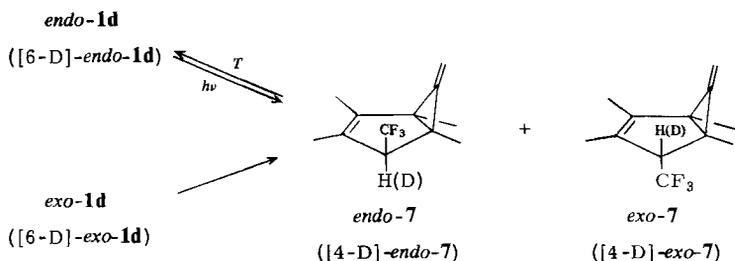
Auch gegenüber Tetracyanethylen, das zum Abfangen der an C-6 alkylsubstituierten *endo*-1a und *exo*-1a^{3,10)} bzw. *endo*-1c und *exo*-1c⁹⁾ als stabiles *endo*-2-Alkyl- und *exo*-2-Alkyl-1,7,8,9-tetramethylbicyclo[4.3.0]nona-6,8-dien-3,3,4,4-tetracarbonitril eingesetzt wurde, verhalten sich *endo*-1d und *exo*-1d grundlegend anders: sie reagieren weder in Benzol noch bei 24stündigem Erhitzen unter Rückfluß in Acetonitril mit dem Dienophil.

Photo-Isomerisierungen

Lösungen von *endo-1d*, *exo-1d*, [6-D]-*endo-1d* und [6-D]-*exo-1d* in *n*-Hexan im präparativen Maßstab wurden mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe ($\lambda = 253.7$ nm) belichtet, der Reaktionsverlauf wurde gaschromatographisch und UV-spektroskopisch verfolgt.

Die UV-Spektren zu bestimmten Zeiten entnommener Proben zeigten eine kontinuierliche Abnahme der Extinktion der für die Homofulvene charakteristischen Absorptionsbande bei $\lambda_{\max} = 250$ nm; jedoch entstanden – im Gegensatz zum photochemischen Verhalten der alkylsubstituierten Homofulvene **1a–c** – keine neuen Absorptionsbanden im längerwelligen Bereich $\lambda > 250$ nm. Vielmehr bildete sich eine kürzerwellige Absorption bei 218 nm aus, die maximale Extinktion erreicht hatte, als die Absorptionsbande bei 250 nm nicht mehr beobachtbar war. Aus diesen Befunden war der andersartige Verlauf der Photo-Isomerisierung von *endo-1d* und *exo-1d* gegenüber **1a–c** erkennbar. – Die gaschromatographische Kontrolle der Singulett-angeregten Isomerisierung zeigte, daß aus *exo-1d* zwei neuartige Verbindungen (s. u.) und *endo-1d* gebildet wurden, während aus *endo-1d* ausschließlich die beiden neuen Verbindungen entstanden; eine Isomerisierung zum *exo*-Isomeren trat nicht ein.

Nachdem jeweils in den UV-Spektren die Absorptionsbanden der Homofulvene **1d** nicht mehr nachweisbar waren, wurden die Anregungen abgebrochen. Die – in diesem Fall besonders übersichtliche, weil nicht durch das Lösungsmittel maskierte – ^{19}F -NMR-spektroskopische Untersuchung der rohen Reaktionsprodukte zeigte ebenfalls – neben geringen Anteilen bisher nicht identifizierter Nebenprodukte – die Entstehung zweier neuer Verbindungen an, die jedoch bei der Magnettemperatur von 40°C beide wieder zu *endo-1d* rückisomerisiert wurden (s. u.). Daher wurde das Reaktionsgemisch zunächst bei 0°C unter Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Aus dem Rückstand konnten durch HPLC in Pentan an Kieselgel zwei Verbindungen im Verhältnis 1.6 : 1.0 isoliert werden; sie wurden – wegen der oben erwähnten Rückisomerisierung – unter Trockeneis-Kühlung aufbewahrt.



Beide Verbindungen sind auf Grund der massenspektrometrisch bestimmten Molekülmassen 216 Isomere von *endo-1d* und *exo-1d* (bzw. 217 für die Isomerisierungsprodukte von [6-D]-*endo-1d* und [6-D]-*exo-1d*). Ihre IR-Spektren zeigen mit einer intensiven Absorptionsbande bei 882 cm^{-1} für beide Verbindungen die γ -Schwingung einer exocyclischen Methylengruppe an; ihre $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungs-Frequenz liegt mit 1740 cm^{-1} ungewöhnlich hoch und demonstriert ungewöhnliche Bindungsverhältnisse.

Sie ist mit einer von einem Dreiring ausgehenden *exo*-Methylengruppe erklärbar. Diese exocyclische Doppelbindung wird durch die ^1H - und der Dreiring durch die ^{13}C -NMR-Spektren bestätigt. Über die vollständige Analyse der Spektren (vgl. experimenteller Teil) wurden die beiden Photo-Isomerisierungsprodukte als 1,2,3,5-Tetramethyl-6-methylen-*endo*- und -*exo*-4-(trifluormethyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-en (*endo*-7 und *exo*-7) identifiziert. Die UV-Spektren belegen die isolierte Lage der Doppelbindungen.

Die Konfigurationszuordnung wurde zunächst auf der Grundlage der ^1H -chemischen Verschiebungen des Protons an C-4 in beiden Isomeren vorgenommen: steht 4-H *syn*-ständig zum Dreiring, so erfährt seine chemische Verschiebung durch die spezifische magnetische Anisotropie des Cyclopropan-Systems einen diamagnetischen Anisotropie-Beitrag, während sich auf das *anti*-ständige 4-H ein paramagnetischer Einfluß auswirkt. Auf Grund dieses Kriteriums ordneten wir dem Isomeren mit $\delta[4\text{-H}] = 3.00$ die *exo*-Konfiguration ($\delta[\text{CF}_3] = -70.8$) und demjenigen mit $\delta[4\text{-H}] = 3.36$ die *endo*-Konfiguration ($\delta[\text{CF}_3] = -69.9$) zu. Diese Konfigurationsbestimmung wird durch kinetische Untersuchungen (s. u.) bestätigt.

Die Singulett-angeregte Photo-Isomerisierung von [6-D]-*endo*-1d bzw. [6-D]-*exo*-1d erzeugte nach analoger Aufarbeitung diejenigen Isotopomeren von *endo*-7 bzw. *exo*-7, die nach Ausweis des ^1H - (Signal von 4-H fehlt), ^{13}C - (C-4 als Triplett) und ^{19}F -NMR-Spektrums (4- CF_3 als Singulett) das Deuterium an C-4 trugen. Die Konfigurationszuordnung basiert auf der Übereinstimmung der ^{19}F -chemischen Verschiebungen mit denjenigen von *endo*-7 bzw. *exo*-7 (s. o.).

Wurden *endo*-7 bzw. *exo*-7 in Substanz oder in Lösung auf Temperaturen über 0°C erwärmt, so trat langsame Isomerisierung zum gleichen Produkt *endo*-1d ein; *exo*-1d oder andere Verbindungen entstanden hierbei nachweislich nicht. Entsprechend wurde aus [4-D]-*endo*-7 und [4-D]-*exo*-7 übereinstimmend [6-D]-*endo*-1d zurückgebildet.

Diese thermische Rückisomerisierung wurde kinetisch untersucht. Dazu wurden in NMR-Röhrchen abgeschmolzene Lösungen von *endo*-7 bzw. *exo*-7 in Chloroform auf 40°C temperiert und die Intensitäten ihrer CF_3 -Signale und des aus ihnen entstandenen *endo*-1d zu definierten Zeiten NMR-spektroskopisch bestimmt. Die vorgegebene Temperatur stimmte dabei mit derjenigen im Probenkopf des Spektrometers überein, so daß durch den Meßvorgang keine Verfälschung der Ergebnisse entstand. Die deutliche Trennung der Signale von Edukt ($\delta = -69.9$ für *endo*-7 bzw. -70.8 für *exo*-7) und Produkt (-58.1) ermöglichten eine sichere Messung der relativen Konzentrationen. In den Tabellen 1 und 2 sind die Konzentrationen von Edukt und Produkt der thermischen Isomerisierung $7 \rightarrow \textit{endo}-1d als Funktionen der Zeit zusammengefaßt.$

Nach bekannten Verfahren¹¹⁾ wurden aus den zeitlichen Änderungen von $\ln c_t/c_0$ die Geschwindigkeitskonstanten für die Isomerisierung *endo*-7 \rightarrow *endo*-1d zu $k_{40} = 0.065 \text{ h}^{-1}$ und für *exo*-7 \rightarrow *endo*-1d zu $k_{40} = 0.175 \text{ h}^{-1}$ berechnet; der lineare Verlauf von $\ln c_t/c_0$ als Funktion der Zeit belegte dabei die 1. Ordnung der Reaktion.

Die Isomerisierung $7 \rightarrow \textit{endo}-1d kann – auf der Basis des Walsh-Modells für das Cyclopropan – als thermisch Symmetrie-erlaubte konrotatorische 4π -elektrocyclische Reaktion unter Beteiligung der Kohlenstoffatome C-3, C-2, C-1 und C-5 verstanden werden, deren Übergangszustand einen weitgehend eingeebneten Sechsring darstellt. Nun sind in *exo*-7 4- CF_3 und 5- CH_3 ekliptisch zueinander angeordnet und stoßen sich daher ab; bei der Einebnung des Ringes zum Übergangszustand wächst ihr Abstand, so$

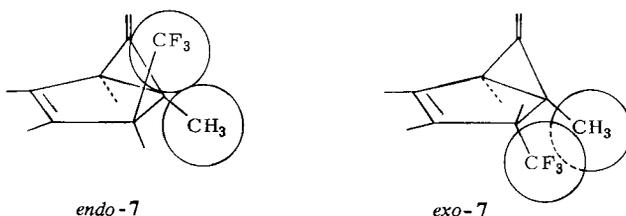
Tab. 1. ^{19}F -NMR-spektroskopisch bestimmte relative Konzentrationen von *exo-7* und *endo-1d* als Funktion der Zeit für die Isomerisierung *exo-7* \rightarrow *endo-1d*

Zeit h	relative Konzentrationen von <i>exo-7</i>	relative Konzentrationen von <i>endo-1d</i>
1	0.84	0.16
2	0.69	0.31
3	0.58	0.42
4	0.50	0.50
7	0.29	0.71
13	0.13	0.87
23	0.04	0.96

Tab. 2. ^{19}F -NMR-spektroskopisch bestimmte relative Konzentrationen von *endo-7* und *endo-1d* als Funktion der Zeit für die Isomerisierung *endo-7* \rightarrow *endo-1d*

Zeit h	relative Konzentrationen von <i>endo-7</i>	relative Konzentrationen von <i>endo-1d</i>
1	0.94	0.06
2	0.89	0.11
3	0.83	0.17
4	0.77	0.23
7	0.64	0.36
13	0.41	0.59
23	0.23	0.77

daß die Ausbildung des Übergangszustandes hierdurch energetisch begünstigt wird. In *endo-7* müssen dagegen die im Grundzustand *gauche*-ständig orientierten Substituenten 4- CF_3 und 5- CH_3 bei der Ausbildung des Übergangszustandes einander genähert werden, wodurch die Aktivierungsenthalpie um die *Pitzer*-Spannung erhöht wird.



Dieses Modell erklärt damit, warum a) *exo-7* die im Vergleich zu *endo-7* höhere Isomerisierungsgeschwindigkeit zu *endo-1d* zeigt und b) bei der Rückisomerisierung aus *endo-7* und *exo-7* ausschließlich *endo-1d* gebildet wird; denn der jeweilige Übergangszustand stabilisiert sich – durch die Bewegungsrichtung von C-6 besteht hier noch ein weiterer Freiheitsgrad – einheitlich in der Weise, daß 4- CF_3 und 5- CH_3 die ekliptische Anordnung vermeiden.

Die Ergebnisse dieser kinetischen Untersuchung sind mit den für *endo-7* und *exo-7* abgeleiteten Konfigurationen konsistent; sie stellen damit eine unabhängige Bestätigung der Konfigurationszuordnung dar.

Diskussion

1. Die Singulett-angeregte Photo-Isomerisierung der an C-6 Trifluormethyl-substituierten Homofulvene erzeugt grundlegend andere Isomerisierungsprodukte als diejenige der alkylsubstituierten Vertreter. Der Reaktionsverlauf kann mithin durch den elektronischen Charakter der Substituenten an C-6 wesentlich modifiziert werden.

2. Die Produkte der Photo-Isomerisierung von [6-D]-*endo-1d* und [6-D]-*exo-1d* belegen zweifelsfrei, daß die Gruppierung D-(C-6)-CF₃ bzw. H-(C-6)-CF₃ als zusammenhängende strukturelle Einheit von **1** nach **7** und wieder von **7** nach *endo-1* übergeht.

3. Über den Mechanismus der Photo-Isomerisierung **1d** → **7** sind aus den bisherigen Ergebnissen folgende Aussagen ableitbar: Die Hin-Reaktion läuft – im Gegensatz zur thermischen Rück-Isomerisierung – offensichtlich nicht als pericyclische Elementarreaktion ab; denn dann sollte aus *endo-1d* bzw. *exo-1d* stereospezifische Produktbildung erwartet werden. Die Tatsache, daß aus beiden Diastereomeren das gleiche Produktverhältnis *endo-7*:*exo-7* = 1.6:1.0 gebildet wird, läßt auf eine aus beiden Edukten einheitlich entstehende Zwischenverbindung schließen, die sich alternativ zu *endo-7*, *exo-7* oder rückwärts zu *endo-1d* stabilisiert. Wir prüfen zur Zeit durch weitere Markierungen ein Reaktionsmodell, nach dem als Folge der Anregung im Butadien-System (C-2)=(C-3)-(C-4)=(C-7) in diesem Fall – abweichend von den alkylsubstituierten Verbindungen⁴⁾ – die durch die Trifluormethylgruppe labilisierte Bindung (C-1)-(C-5) an der Basis des Dreirings aufbricht und eine nahezu ebene Zwischenverbindung entsteht, die dann entweder durch erneuten Ringschluß zwischen C-3 und C-5 in das Produkt **7** oder durch Rekombination zwischen C-1 und C-5 wieder zum Edukt zurückkehrt; dabei führt die auf S. 2686 diskutierte Wechselwirkung zwischen der Methylgruppe an C-5 und der benachbarten Trifluormethylgruppe zur ausschließlichen Rückbildung von *endo-1d*.

Dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemischen Industrie – danken wir für großzügige Förderung.

Experimenteller Teil

Verwendete Geräte und Materialien: vgl. Lit.⁴⁾ ¹⁹F-NMR: Varian NV 14; δ-Werte gegen CFCl₃ als int. Standard; Lösungsmittel CHCl₃.

Synthesen

1,2,3,4,5-Pentamethyl-5-(trifluoracetyl)-1,3-cyclopentadien (4): Zu einer Lösung von 10.00 g (70 mmol) *1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien* in 800 ml absol. Ether wurden unter N₂-Atmosphäre bei Raumtemp. 43.5 ml (70 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan gegeben und das Gemisch 1 h gerührt. Unter fortgesetztem Rühren wurden 16.80 g (80 mmol) Trifluoracetylhydrid zugetropft, danach wurde 2 h weitergerührt und schließlich 100 ml Wasser tropfenweise zugefügt. Nach Phasentrennung wurde die organische Phase bis zur Neutralreaktion des Waschwassers mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, über eine Vigreux-Kolonne zunächst das Lösungsmittel und schließlich **4** destillativ abgetrennt. Ausb. 15.8 g (85%); Sdp. 49°C/1.5 Torr. – ¹³C-NMR: δ = 206.0 (q; ²J[¹⁹F,C] = 31.9 Hz; COCF₃); 141.9, 133.9 (C-1, C-4 bzw. C-2, C-3); 116.6 (q; ¹J[¹⁹F,C] = 286.1 Hz; CF₃); 68.1 (C-5); 16.3 (5-CH₃); 11.43, 10.24 (1-, 4-CH₃ bzw. 2-, 3-CH₃). – ¹H-NMR: δ = 1.09 (s; 3H; 5-CH₃); 1.70, 1.86 (s, s; 6H, 6H; 2-,

3-CH₃ bzw. 1-, 4-CH₃). – ¹⁹F-NMR: δ = –75.2 (s; CF₃). – IR (Film zw. KBr): 2975, 2930, 2910, 2860 (ν[CH₃]); 1725 (ν[C=O]); 1654, 1596 (ν[C=C_{konj.}]); 1440, 1378 (δ[CH₃]); 1294 (ν[CF₃]); 711 cm⁻¹ (δ[CF₃]). – MS (EI): M⁺ = 232 (ber. 232).

C₁₂H₁₅F₃O (232.4) Ber. C 62.03 H 6.51 Gef. C 62.00 H 6.43

1,2,3,4,5-Pentamethyl-5-(2,2,2-trifluor-1-hydroxyethyl)-1,3-cyclopentadien (5): Zu einer Lösung von 15.00 g (65 mmol) **4** in 90 ml CH₃OH wurde bei 0°C innerhalb 1 h eine Lösung von 1.32 g (33 mmol) NaBH₄ in 10 ml H₂O getropft; das Gemisch wurde 4 h bei dieser Temp. gerührt, der entstandene Alkohol **5** durch Zugabe von 300 ml Wasser ausgefällt, abgenutscht und über Kieselgel bei 0°C i. Vak. getrocknet. Umkristallisation aus Ether/Hexan (1:1); Ausb. 14.1 g (93%); Schmp. 55–56°C. – ¹³C-NMR: δ = 138.8, 138.6, 136.0, 135.6 (C-1, C-4, C-2 bzw. C-3¹²); 125.1 (q; ¹J[¹⁹F,C] = 283.2 Hz; CF₃); 74.2 (q; ²J[¹⁹F,C] = 30.5 Hz; CH(OH)CF₃); 56.8 (C-5); 18.9 (5-CH₃); 11.1, 10.9, 10.2 (1-, 2-, 3- bzw. 4-CH₃, 2 davon entartet). – ¹H-NMR: δ = 1.13 (s; 3H; 5-CH₃); 1.73 (verbr. s; 12H; 1-, 2-, 3- und 4-CH₃); 2.14 (br. s; 1H; OH); 3.97 (q, ³J = 7.6 Hz; 1H; CH(OH)CF₃). – ¹⁹F-NMR: δ = –73.6 (d; ³J = 7.6 Hz; CF₃). – IR (Film): 3610 (s; ν[OH]); 3480 (br.; ν[OH_{Brücken}]); 2960, 2915, 2855 (ν[CH₃]); ν[CH]; 1655, 1620 (ν[C=C_{konj.}]); 1440, 1375 (δ[CH₃]); 1275, 1170 (ν[CF₃]); 714, 678 cm⁻¹ (δ[CF₃]). – MS (EI): M⁺ = 234 (ber. 234).

C₁₂H₁₇F₃O (234.4) Ber. C 61.52 H 7.32 Gef. C 61.35 H 7.22

5-(1-Deuterio-2,2,2-trifluor-1-hydroxyethyl)-1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-cyclopentadien ([5-(1-D)]-5): Zu einer auf –15°C gekühlten Lösung von 6.92 g (30 mmol) **4** in 150 ml absol. Ether wurde unter Rühren so langsam eine Suspension von 2.22 g (50 mmol) LiAlD₄ in 100 ml Ether getropft, daß die Temp. des Reaktionsgemisches –10°C nicht überstieg. Die Innentemp. wurde dann innerhalb 1 h auf 5°C erhöht, das Gemisch 2 h bei dieser Temp. gerührt und schließlich unter Kühlung solange Wasser zugegeben, bis die Gasentwicklung beendet war. Die Tropfgeschwindigkeit wurde hierbei so geregelt, daß die Innentemp. 5°C nicht überstieg. Dann wurden 300 ml 1 N H₂SO₄ zugefügt, die etherische Phase abgetrennt, die wäßrige Phase dreimal mit je 150 ml Ether extrahiert, die vereinigten Ether-Phasen bis zur Neutralreaktion des Waschwassers mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und nach dem Trocknen über MgSO₄ i. Vak. bei 0°C vom Lösungsmittel befreit. Aufarbeitung wie bei **5**. Ausb. 6.20 g (90%) [5-(1-D)]-5. – ¹³C-NMR: δ = 74.2, zusätzlich durch D zum Triplett aufgespalten; sonst Übereinstimmung mit **5**. – ¹H-NMR: δ = 3.97 fehlt, sonst wie **5**. – ¹⁹F-NMR: δ = –73.6 als verbr. s. – IR: wie **5**; ν[C–D] wegen zu geringer Intensität unter den angewandten Aufnahmebedingungen nicht identifizierbar. – MS (EI): 235 (ber. 235).

1,2,3,4,5-Pentamethyl-5-[2,2,2-trifluor-1-(methylsulfonyloxy)ethyl]-1,3-cyclopentadien (**6**): Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 11.7 g (50 mmol) **5** in 16 ml absol. Pyridin wurden unter Rühren innerhalb 1 h 6.9 g (60 mmol) Methansulfonylchlorid getropft, das Reaktionsgemisch dann 24 h bei Raumtemp. gerührt und schließlich mit 150 ml 2 N Essigsäure versetzt. Nach dreimaliger Extraktion mit je 200 ml Pentan wurde von den mit Na₂SO₄ getrockneten vereinigten Pentanextrakten das Lösungsmittel abgezogen und durch Destillation bei 80°C/0.3 Torr schließlich 13.4 g (86%) **6** erhalten. – ¹³C-NMR: δ = 138.6, 135.2, 134.3, 133.2 (C-1, C-2, C-3 bzw. C-4¹²); 121.6 (q; ¹J[¹⁹F,C] = 289.3 Hz; CF₃); 81.9 (q; ²J[¹⁹F,C] = 31.4 Hz; CH(CF₃)(OSO₂CH₃)); 56.0 (C-5); 21.7 (OSO₂CH₃); 20.5 (5-CH₃); 11.1, 10.9, 10.0 (1-, 2-, 3- bzw. 4-CH₃). – ¹H-NMR: δ = 1.14 (s; 3H; 5-CH₃); 1.76, 1.82 (kompl. m, s; 9H, 3H; 1-CH₃, 2-CH₃, 3-CH₃ bzw. 4-CH₃); 3.13 (s; 3H; OSO₂CH₃); 5.03 (q; ³J[¹⁹F,H] = 6.6 Hz; 1H; CH(CF₃)(OSO₂CH₃)). – ¹⁹F-NMR: δ = –71.3 (d; ³J[H,F] = 6.6 Hz; CF₃). – IR (Film): 2960, 2910, 2855 (ν[CH₃]); ν[CH]; 1657 (ν[C=C]); 1440 (δ[CH₃]); 1364, 1180 (ν[SO₂]); 1310 (ν[CF₃]); 853 (ν[S–O]); 660, 600 cm⁻¹ (δ[CF₃]).

C₁₄H₁₉F₃O₃S (312.4) Ber. C 49.99 H 6.13 Gef. C 49.90 H 6.13

5-[1-Deuterio-2,2,2-trifluor-1-(methylsulfonyloxy)ethyl]-1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-cyclopentadien ([5-(1-D)]-6): Analog zu 6 aus 5.90 g (25 mmol) [5-(1-D)]-5, 10 ml Pyridin und 3.5 g (30 mmol) Methansulfonylchlorid. Ausb. 6.28 g (80%). - $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 81.9$ wird zusätzlich durch D zum t aufgespalten; sonst wie 6. - $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 5.03$ fehlt; sonst wie 6. - $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -71.3$ wird verbr. s.

1,2,3,5-Tetramethyl-4-methylen-endo-6-(trifluormethyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-en (endo-1d) und 1,2,3,5-Tetramethyl-4-methylen-exo-6-(trifluormethyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-en (exo-1d): In 122 g Diethylenglycol wurden 8.65 g (80 mmol) 1,2-Diaminobenzol unter Durchleiten eines kontinuierlichen schwachen N_2 -Stromes auf 120°C erhitzt. Dazu wurde unter Rühren innerhalb von 4 h eine Lösung von 6.27 g (20 mmol) 6 in 200 ml Dichlormethan getropft, die flüchtigen Produkte wurden mit absteigendem Kühler kondensiert. Dann wurden bei 120°C nochmals 100 ml und schließlich bei 140°C weitere 100 ml CH_2Cl_2 zugetropft und solange weiter erhitzt, bis alle bei dieser Temp. flüchtigen Produkte übergegangen waren. Vom Destillat wurde das CH_2Cl_2 i. Vak. abgezogen und der gelbliche Rückstand in Pentan an neutralem Kieselgel chromatographisch gereinigt. Nach dem Abziehen des Pentans wurden durch Kugelrohr-Destillation bei $60^\circ\text{C}/4.0$ Torr schließlich 3.02 g (70%) eines Gemisches aus endo-1d und exo-1d isoliert. Es wurde durch HPLC an LiChrosorbSi 100 mit Pentan (2.5 ml/min) bei 0°C Säulentemp. vollständig in 2.02 g (47%) endo-1d und 1.00 g (23%) exo-1d getrennt.

endo-1d: $^{13}\text{C-NMR}$: 5 = 155.2 (C-2⁴); 139.0 (C-3⁴); 132.1 (C-4); 126.4 (q; $^1J(^{19}\text{F},\text{C}) = 275.3$ Hz; 6- CF_3); 101.5 (C-7⁴); 42.0 (q; $^2J(^{19}\text{F},\text{C}) = 33$ Hz; C-6); 33.9, 33.7 (C-1 bzw. C-5); 15.9, 13.9, 12.3, 9.7 (3-, 4-, 1- bzw. 5- CH_3). - $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.24, 1.33$ (s, s; 3H, 3H; 1- CH_3 bzw. 5- CH_3); 1.35 (q; $^3J[\text{F},\text{H}] = 8$ Hz; 1H; 6-H); 1.63 (q; $J = 1.0$ Hz; 3H; 2- bzw. 3- CH_3); 1.76 (q; $J = 0.8$ Hz; 3H; 3- bzw. 2- CH_3); 4.93, 5.00 (verbr. s, s; 1H, 1H; = CH_2 ; endo-Konfiguration⁹). - $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -58.1$ (verbr. d; $^3J[\text{H},\text{F}] = 8$ Hz; 6- CF_3). - IR (Film): 3080 ($\nu[\text{H}_2\text{C}=\text{C}]$); 2995, 2955, 2930 ($\nu[\text{CH}_3]$); 1625 ($\nu[\text{C}=\text{C}_{\text{konj.}}]$); 1470, 1410, 1380 ($\delta[\text{CH}_3]$); 1120 ($\nu[\text{CF}_3]$); 865 cm^{-1} ($\gamma[\text{C}=\text{CH}_2]$). - UV (*n*-Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 248$ nm; $\epsilon_{\text{max}} = 11500$. - MS (EI): $\text{M}^+ = 216$ (ber. 216).

exo-1d: $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 159.6$ (C-2); 146.6 (C-3); 129.5 (C-4); 125.4 (q; $^1J(^{19}\text{F},\text{C}) = 273.0$ Hz; 6- CF_3); 101.5 (C-7); 42.0 (q; $^2J(^{19}\text{F},\text{C}) = 33.0$ Hz; C-6); 38.2 (C-1, C-5); 11.9, 10.0, 9.8, 8.1 (1-, 2-, 3- bzw. 5- CH_3). - $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.09$ (q; $^3J[\text{F},\text{H}] = 9.8$ Hz; 1H; 6-H); 1.24, 1.34 (q, q; $J = 1.2$ Hz; 3H, 3H; 1- CH_3 , 5- CH_3); 1.56, 1.74 (verbr. s, s; 3H, 3H; 2- CH_3 , 3- CH_3); 4.80 (verbr. s; 2H; = CH_2 ; exo-Konfiguration). - $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -58.1$ (d; $^3J[\text{F},\text{H}] = 9.8$ Hz; 6- CF_3). - IR (Film): 3090 ($\nu[\text{H}_2\text{C}=\text{C}]$); 2960, 2910 ($\nu[\text{CH}_3]$); 1630 ($\nu[\text{C}=\text{C}_{\text{konj.}}]$); 1450, 1434, 1380 ($\delta[\text{CH}_3]$); 1120 ($\nu[\text{CF}_3]$); 866 cm^{-1} ($\gamma[\text{C}=\text{CH}_2]$). - UV (*n*-Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 250$ nm; $\epsilon_{\text{max}} = 13000$. - MS (EI): $\text{M}^+ = 216$ (ber. 216).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{F}_3$ (216.4) Ber. C 66.64 H 6.99 endo-1d: Gef. C 66.76 H 7.12

exo-1d: Gef. C 66.52 H 6.84

6-Deuterio-1,2,3,5-tetramethyl-4-methylen-endo-6-(trifluormethyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-en ([6-D]-endo-1d) und 6-Deuterio-1,2,3,5-tetramethyl-4-methylen-exo-6-(trifluormethyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-en ([6-D]-exo-1d): Analog zu endo-1d/exo-1d aus 6.20 g (18 mmol) [5-(1-D)]-6; Gesamtausb. 2.60 g (60%); 1.69 g (39%) [6-D]-endo-1d und 0.91 g (21%) [6-D]-exo-1d.

[6-D]-endo-1d: $^{13}\text{C-NMR}$: An $\delta = 126.4$ infolge zusätzlicher Kopplung mit D nicht mehr alle Einzelsignale identifizierbar; ebenso das q von C-6 bei 42.0; sonst wie endo-1d. - $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.35$ fehlt; sonst wie endo-1d. - $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -58.1$ verbreitert durch nicht auflösbare Kopplung mit D. - IR (Film): wie endo-1d; $\nu[\text{C}-\text{D}]$ wegen zu geringer Intensität nicht beobachtbar. - MS (EI): $\text{M}^+ = 217$ (ber. 217).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{DF}_3$ (217.3) Ber. C 66.34 H 7.42 (D als H ber.)

Gef. C 66.06 H 7.22 (D als H gef.)

[6-D]-*exo-1d*: In den ^{13}C -, ^1H -, ^{19}F - und Massenspektren erscheinen die analogen Änderungen gegenüber *exo-1d* wie bei [6-D]-*endo-1d* beschrieben.

Pentamethyl(trifluormethyl)benzol: 200 mg *endo-1d* wurden unter N_2 -Atmosphäre mit Trifluoressigsäure 2 h auf 40°C erwärmt. Die entstandene tieflaue Lösung wurde mit 20 ml Wasser verdünnt und mit 20 ml Ether ausgeschüttelt. Nach Phasentrennung wurde die Etherphase mit Natriumcarbonatlösung und schließlich bis zur Neutralreaktion des Waschwassers mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Ether befreit. Der gelbliche Rückstand wurde aus Ethanol umkristallisiert; Ausb. 0.18 g (90%); Schmp. $105\text{--}106^\circ\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.23$ (s; 9H; 3-, 4-, 5- CH_3); 2.35 (q; $J = 3.2$ Hz; 6H; 2- und 6- CH_2). – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -52.3$ (sept; $J = 3.2$ Hz; CF_3). – IR (KBr): 2995, 2920 ($\nu[\text{CH}_3]$); 1565 (Gerüstschw.); 1450, 1410 ($\delta[\text{CH}_3]$); 1310 cm^{-1} ($\nu[\text{CF}_3]$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{F}_3$ (216.3) Ber. C 66.64 H 6.99 Gef. C 66.52 H 6.99

Photo-Isomerisierungen

In das in Lit.⁴⁾ beschriebene Reaktorgefäß wurden Lösungen von jeweils 0.20 g (0.92 mmol) *endo-1d*, *exo-1d*, [6-D]-*endo-1d* bzw. [6-D]-*exo-1d* in 200 ml N_2 -gesättigtem *n*-Pentan gefüllt, auf -20°C gekühlt und noch 3 h mit N_2 gesättigt. Diese Lösungen wurden bei -20°C mit $\lambda = 253.7$ nm (Strahlungsleistung $3.07 \cdot 10^4$ Einstein $\cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{l}^{-1}$) belichtet und die Isomerisierung UV-spektroskopisch und gaschromatographisch an entnommenen Proben kontrolliert. Nachdem nach 16 h die Absorptionsbanden von **1d** nicht mehr identifizierbar waren und gaschromatographisch nur noch geringe Anteile von **1d** nachgewiesen wurden, brach man die Anregung ab. Das Pentan wurde bei $-10^\circ\text{C}/10$ Torr abgezogen; die thermisch labilen Photoprodukte **7** bzw. [4-D]-**7** wurden durch HPLC in Pentan bei 0°C abgetrennt, unter Trockeneis-Kühlung aufbewahrt und ^{13}C -NMR-spektroskopisch bei -30°C identifiziert.

1,2,3,5-Tetramethyl-6-methylen-*exo-4*-(trifluormethyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-en (*exo-7*): $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 146.4$ (C-6); 140.9, 123.7 (C-2 bzw. C-3); 127.9 (q; $^1J[^{19}\text{F}, \text{C}] = 275.3$ Hz; 4- CF_3); 98.0 (C-7); 61.5 (q; $^2J[^{19}\text{F}, \text{C}] = 25.6$ Hz; C-4); 38.8 (C-1); 26.2 (q; $^3J[^{19}\text{F}, \text{C}] = 2.4$ Hz; C-5); 16.8, 12.6, 12.4, 11.6 (1-, 2-, 3- bzw. 5- CH_3). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.21$ (kompl. m; 6H; 1- bzw. 5- CH_3); 1.61 (m; 6H; 2- bzw. 3- CH_2); 3.00 (q; $^3J[\text{F}, \text{H}] = 10$ Hz; 1H; 4-H); 4.96, 5.02 (s, s; 1H, 1H; = CH_2). – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -70.8$ (d, sept; $^3J[\text{H}, \text{F}] = 10$ Hz, $J = 1.5$ Hz; CF_3). – IR (Film): 3070 ($\nu[\text{H}_2\text{C} =]$); 2975, 2925 ($\nu[\text{CH}_3]$); 2870 ($\nu[\text{CH}]$); 1740 ($\nu[\text{C} = \text{CH}_2]$); 1630 ($\nu[\text{C} = \text{C}]$); 1462, 1445, 1385 ($\delta[\text{CH}_3]$); 1175, 1149 ($\nu_{\text{as}}[\text{CF}_3]$ bzw. $\nu_{\text{s}}[\text{CF}_3]$); 882 ($\gamma[\text{C} = \text{CH}_2]$); 652, 630 cm^{-1} ($\delta[\text{CF}_3]$). – MS (EI): $\text{M}^+ = 216$ (ber. 216). – UV (*n*-Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 220$ nm; $\epsilon_{\text{max}} = 860$.

4-Deuterio-1,2,3,5-tetramethyl-6-methylen-*exo-4*-(trifluormethyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-en ([4-D]-*exo-7*): $^{13}\text{C-NMR}$: q von 61.5 zusätzlich zu t aufgespalten. – $^1\text{H-NMR}$: 4-H (3.00) verschwunden. – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -70.8$ (br. s infolge Aufspaltung durch 4-D). – IR: 2870 nicht mehr beobachtbar, jedoch $\nu[\text{C} - \text{D}]$ ebenfalls wegen zu geringer Intensität nicht identifiziert. Sonst alle Spektren wie für *exo-7*. – MS (EI): $\text{M}^+ = 217$ (ber. 217).

1,2,3,5-Tetramethyl-6-methylen-*endo-4*-(trifluormethyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-en (*endo-7*): $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 148.9$ (C-6); 142.7, 122.4 (C-2 bzw. C-3); 126.3 (q; $^1J[^{19}\text{F}, \text{C}] = 275.3$ Hz; 4- CF_3); 94.9 (C-7); 57.8 (q; $^2J[^{19}\text{F}, \text{C}] = 25.6$ Hz; C-4); 38.5 (C-1); 27.5 (q; $^3J[^{19}\text{F}, \text{C}] = 2.4$ Hz; C-5); 13.4, 13.3, 12.3, 11.7 (1-, 2-, 3- bzw. 5- CH_3). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.16$, 1.24 (s, s; 3H, 3H; 1- CH_3 , 5- CH_3); 1.56, 1.66 (q, q; $J = 1.2$ Hz; 3H, 3H; 2- CH_3 , 3- CH_3); 3.36 (q; $^3J[^{19}\text{F}, \text{H}] = 9.4$ Hz; 1H; 4-H); 5.11, 5.18 (s, verbr. s; 1H, 1H; = CH_2). – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -69.9$ (d, sept; $^3J[\text{H}, \text{F}] = 9.4$ Hz, $J = 1.2$ Hz; CF_3). – IR (Film): 3070 ($\nu[\text{H}_2\text{C} =]$); 2980, 2930 ($\nu[\text{CH}_3]$); 2870 ($\nu[\text{CH}]$); 1740 ($\nu[\text{C} = \text{CH}_2]$); 1630 ($\nu[\text{C} = \text{C}]$); 1465, 1445, 1388 ($\delta[\text{CH}_3]$); 1178, 1146 ($\nu_{\text{as}}[\text{CF}_3]$, $\nu_{\text{s}}[\text{CF}_3]$); 882

(γ [=CH₂]); 701, 628 cm⁻¹ (δ [CF₃]). – MS (EI): M⁺ = 216 (ber. 216). – UV (*n*-Hexan): λ_{max} = 218 nm; ϵ_{max} = 865.

4-Deuterio-1,2,3,5-tetramethyl-6-methylen-endo-4-(trifluormethyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-en ([4-D]-endo-7): ¹³C-NMR: q von 57.8 zusätzlich zu t aufgespalten. – ¹H-NMR: 4-H (3.36) verschwunden. – ¹⁹F-NMR: δ = –69.9 (br. s infolge nicht auflösbarer zusätzlicher Aufspaltung durch D). – IR: 2870 nicht mehr beobachtbar, jedoch ν [C–D] wegen zu geringer Intensität nicht identifiziert. Sonst alle Spektren wie bei *endo*-7. – MS (EI): M⁺ = 217 (ber. 217).

- 1) H. Hüther und H. A. Brune, Z. Naturforsch., Teil B **23**, 1612 (1968).
- 2) H. Jobst und H. A. Brune, Z. Naturforsch., Teil B **34**, 1133 (1979).
- 3) H. A. Brune, H. Jobst und P. Lach, Chem. Ber. **113**, 511 (1980).
- 4) H. A. Brune, P. Lach und G. Schmidtberg, Chem. Ber. **118**, 2671 (1985), vorstehend.
- 5) H. A. Brune, P. Lach und G. Schmidtberg, Z. Naturforsch., Teil B **39**, 1781 (1984).
- 6) H. E. Zimmermann, D. F. Juers, J. M. McCall und B. Schröder, J. Am. Chem. Soc. **93**, 3662 (1971).
- 7) H. E. Zimmerman und R. E. Factor, J. Am. Chem. Soc. **89**, 5973 (1970).
- 8) H. E. Zimmerman und T. P. Cutler, J. Org. Chem. **17**, 3283 (1978).
- 9) P. Lach, Dissertation, Univ. Ulm 1984.
- 10) R. Askani und J. P. Chesick, Chem. Ber. **106**, 8 (1973).
- 11) A. A. Frost und R. G. Pearson, Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen, Verlag Chemie, Weinheim 1964; H. Mauser, Formale Kinetik, Bertelsmann Universitätsverlag, Düsseldorf 1974.
- 12) 5-(C-1) ist chiral; dies erzeugt magnetische Nichtäquivalenz von C-1 zu C-4 bzw. C-2 zu C-3 und von 1-CH₃ zu 4-CH₃ bzw. 2-CH₃ zu 3-CH₃.

[219/84]