

Zur Energie-Delle von Diradikalen, III<sup>1)</sup>

## 2,3,5,6-Tetramethylen-1,4-cyclohexadiyl

Wolfgang R. Roth\*, Reinhard Langer, Thomas Ebbrecht, Arndt Beitat und Hans-Werner Lennartz

Fakultät für Chemie der Universität Bochum,  
Postfach 102148, W-4630 Bochum 1

Eingegangen am 3. Februar 1988

**Key Words:** Diradicals / Oxygen trapping / Shock-tube technique / Heats of formation / Heats of hydrogenation**Energy Well of Diradicals, III<sup>1)</sup>. – 2,3,5,6-Tetramethylene-1,4-cyclohexadiyl**

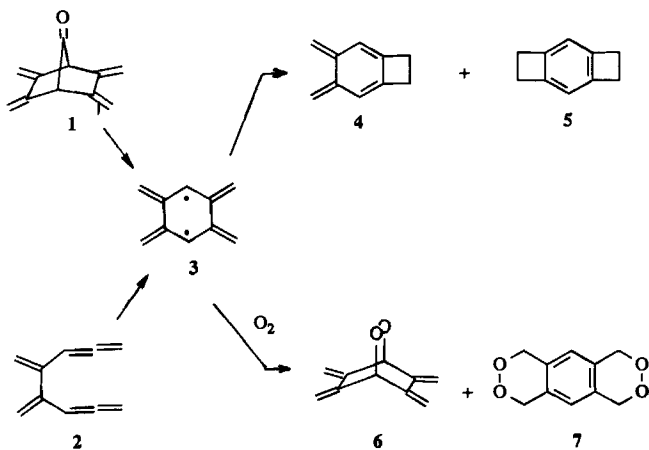
Gasphase thermolysis of ketone **1** leads to title diradical **3**, which in the presence of oxygen yields **5** and peroxides. Assuming that the trapping reaction is collision-controlled, from the temperature dependence of the competing processes an

activation enthalpy of 23 kcal/mol is derived for the recombination of the diradical. By the same technique starting from **5** the heat of formation of the diradical has been determined,  $\Delta H_f^\circ(\text{g}) = 100.8 \text{ kcal/mol}$ .

Wie durch viele Beispiele belegt, ist die Rekombination freier Radikale ein stoßkontrollierter Prozeß<sup>2)</sup>, bei dem praktisch keine Aktivierungsenthalpien zu überwinden sind<sup>3)</sup>. Bei den analogen intramolekularen Reaktionen sind die Verhältnisse weit weniger klar. Älteren Vorstellungen von substantiellen Barrieren<sup>4)</sup> ist in neuerer Zeit widersprochen worden<sup>5)</sup>. In diesem Zusammenhang ist es von Interesse, daß es in einigen Fällen gelungen ist, diese Barriere experimentell zu bestimmen<sup>1,6)</sup>. Mit dem Ziel, die für die Rekombinations-Schwelle verantwortlichen Faktoren kennenzulernen, untersuchen wir in der vorliegenden Arbeit die Thermochemie des 2,3,5,6-Tetramethylen-1,4-cyclohexadiyls (**3**), das hier den Gepflogenheiten der Literatur folgend als Tetramethylenbenzol (TMB) bezeichnet wird.

**1. Energie-Delle**

Wir haben unlängst über TMB (**3**) berichtet, das aus dem Keton **1** sowie dem Allen **2** thermisch sowie photochemisch erzeugt werden kann<sup>7)</sup>. Beim Arbeiten in der Gasphase erfolgt quantitative Umlagerung zu Dicyclobuta[*a,d*]benzol (**5**), wobei vermutlich das *o*-Chinodimethan-Derivat **4** durchlaufen wird, das bei der photochemischen Cyclisierung **3** → **5** unter Matrix-Bedingungen auch direkt beobachtet wird<sup>7)</sup>.



Wird **3** in Lösung in Gegenwart von Sauerstoff erzeugt, dann werden als alleinige Produkte die Peroxide **6** und **7** gebildet. Es war daher nicht überraschend, daß auch bei der Gasphasen-Thermolyse von **1** in Gegenwart von Sauerstoff konkurrierend zu der Bildung von **5** diese Peroxide entstehen, die allerdings unter den Reaktionsbedingungen ( $T > 200^\circ\text{C}$ ) nicht stabil sind und zu Folgeprodukten weiterreagieren. Durch Analyse des Produktverhältnisses in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration sollte es daher möglich sein, die Differenz der Aktivierungsenthalpien der konkurrierenden Prozesse zu bestimmen und damit einen Mindestwert für die Energie-Delle des Diradikals zu gewinnen.

Um sicherzustellen, daß die Peroxidbildung tatsächlich durch Abfangen des Diradikals erfolgt, haben wir als erstes die Kinetik des Zerfalls von **1** unter Ausschluß von Sauerstoff ermittelt. Die zu **5** führende Reaktion folgt streng einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung, und die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten (s. Tab. 1) läßt sich durch die Arrhenius-Gleichung (1) ausdrücken,

$$k_{1,5} = (1.50 \pm 0.13) \cdot 10^{14} \exp[-((43.1 \pm 0.1) \text{ kcal})/RT] \text{ s}^{-1} \quad (1)$$

wobei sich die Fehlerangaben auf eine Vertrauensgrenze von 95% beziehen. Hieraus ergeben sich die Aktivierungsparameter zu:

$$\Delta H^\ddagger (271^\circ\text{C}) = 42.0 \text{ kcal/mol}; \Delta S^\ddagger (271^\circ\text{C}) = 3.1 \text{ cal/Grad} \cdot \text{mol}$$

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion **1** → **5**

$T [^\circ\text{C}]$	240.2	250.2	261.4	270.4	280.7	290.3	302.1
$k_{1,5} \cdot 10^5 [\text{s}^{-1}]$	0.693	1.54	3.68	7.19	15.0	29.3	64.6

Als nächstes haben wir überprüft, ob unter den Reaktionsbedingungen des Keton-Zerfalls nicht auch das als primäres Reaktionsprodukt erwartete *o*-Chinodimethan-Deriv-

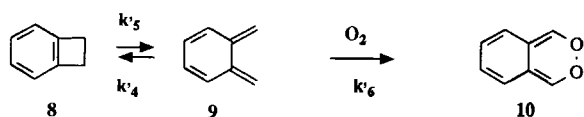
vat **4** mit Sauerstoff unter Peroxidbildung reagiert. Für den Grundkörper **9** hatten wir diese Reaktion beobachtet und kinetisch analysiert<sup>8)</sup>. Da zu vermuten war, daß **4** und **9** ähnliche Reaktivitäten besitzen, haben wir die Analyse als Konkurrenz-Experiment ausgeführt und Gemische aus **5** und **8** in Gegenwart von Sauerstoff (100–1000facher Überschuß) thermolysiert. Wie Tab. 2 zeigt, sind die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung der Peroxidbildung (gemessen über 3–4 Halbwertszeiten) im interessierenden Temperaturbereich vergleichbar, was als Arbeitshypothese  $k_4 \approx k'_4$ ,  $k_5 \approx k'_5$  und  $k_6 \approx k'_6$  zu setzen rechtfertigt. Die Zulässigkeit dieser Annahme sowie der leicht temperaturabhängige Gang des Quotienten  $k_{5,Per}/k_{8,10}$  wird in Kapitel 2.3. näher diskutiert. Das Keton **1** wurde dann in Gegenwart eines 3–20fachen Überschusses an Sauerstoff in der Gasphase thermolysiert und das resultierende Verhältnis von Umlagerungs-/Abfangprodukten für jeweils 3–7 Sauerstoffkonzentrationen pro Temperatur ermittelt. Bei hoher Sauerstoffkonzentration ergab sich dabei für die Abreaktion des Substrates eine gegenüber Gl. (1) geringfügig (ca. 1%) erhöhte Geschwindigkeitskonstante, die als Ausdruck einer hier einsetzenden konkurrierenden Reaktion des Ketons **1** mit Sauerstoff gedeutet wurde. Durch Anpassung (Simplex-Optimierung)<sup>9)</sup> des nach Schema 2 simulierten Reaktionsverlaufs an das experimentell bestimmte Verhältnis von Umlagerungs-/Abfangprodukten wurden die in Tab. 3 aufgelisteten Werte für  $k_2$  bestimmt, wobei für  $k_1$  die Daten aus Gl. (1) und für  $k_4$ ,  $k_5$  und  $k_6$  die entsprechenden Werte des Grundkörpers<sup>8)</sup> verwendet wurden;  $k_8$  wurde im Hinblick auf die Ergebnisse der Tab. 2 zunächst vernachlässigt, eine Vereinfachung, die durch Gl. (9) voll gerechtfertigt wird. Für die Reaktion des Diradikals **3** mit Sauerstoff wurde in Analogie zur Reaktion freier Radikale eine stoßkontrollierte Reaktion unterstellt und die zugehörige Geschwindigkeitskonstante nach Gl. (2)<sup>10)</sup>

$$k_3 = N_A (\sigma_a + \sigma_b)^2 (80 \pi RT/\mu)^{1/2} \text{ l/mol} \cdot \text{s} \quad (2)$$

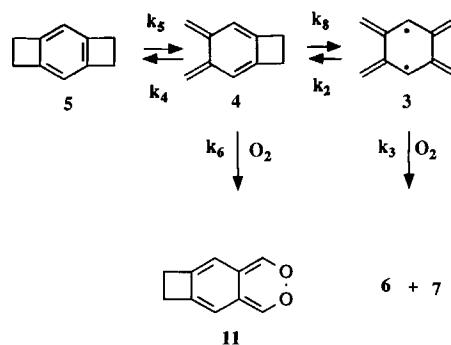
berechnet, wobei  $N_A$  die Avogadro'sche Zahl,  $\sigma_a$  und  $\sigma_b$  die Stoßquerschnitte der reagierenden Moleküle und  $\mu$  die reduzierte Masse ist. Für  $\sigma_a$  wurde entsprechend dem mittleren Abstand der ungepaarten Elektronen<sup>11)</sup> ein Stoßquerschnitt von 6 Å und für Sauerstoff von 3,6 Å<sup>13)</sup> zugrunde gelegt. Als Triplett-Triplett-Reaktion wurde weiter noch im Hinblick auf die Spinstatistik ein Faktor von 1/9 und aufgrund der Befunde von Wirtz et al.<sup>14)</sup> ein Faktor von 1/3 für die tatsächlichen zum Produkt führenden Stoßkomplexe eingeführt.

Die so ermittelten  $k_2$ -Werte zeigen, daß die Peroxidbildung ausgehend von **4** nur bei hohen Temperaturen zu den Abfangprodukten beiträgt, und auch dann ist ihr Anteil nur 1–2%, so daß die bezüglich  $k_4$ ,  $k_5$  und  $k_6$  gemachten ver-

Schema 1a



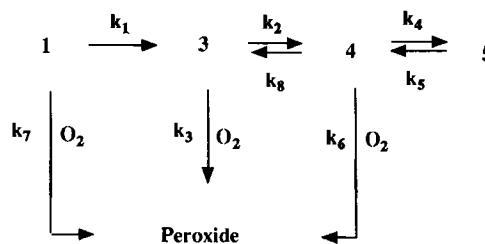
Schema 1b

Tab. 2. Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Peroxidbildung bei der Thermolyse von **5** und **8** in Gegenwart von Sauerstoff<sup>a)</sup>

$T$ [°C]	236.7	251.7	266.1	283.6	302.5
$k_{5,Per}/k_{8,10}$	0.82	0.81	0.86	0.86	0.96
$[\text{O}_2] \cdot 10^4 \text{ mol/l}$	34.00	14.10	13.25	12.32	1.74

<sup>a)</sup> Substratkonzentration  $\approx 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ .

Schema 2



einfachen Annahmen ohne Bedeutung für das Ergebnis der  $k_2$ -Berechnung sind.

Die Temperaturabhängigkeit der in Tab. 3 aufgelisteten Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  läßt sich durch die Arrhenius-Gleichung (3) beschreiben (Vertrauensgrenze 95%).

$$k_2 = (2.0 \pm 2.1) \cdot 10^{15} \exp[-(24.0 \pm 1.1) \text{ kcal}/RT] \text{ s}^{-1} \quad (3)$$

Hieraus ergeben sich die Aktivierungsparameter zu:

$$\Delta H^\ddagger (268^\circ\text{C}) = 23.0 \text{ kcal/mol}; \Delta S^\ddagger (268^\circ\text{C}) = 8.3 \text{ cal/Grad} \cdot \text{mol}$$

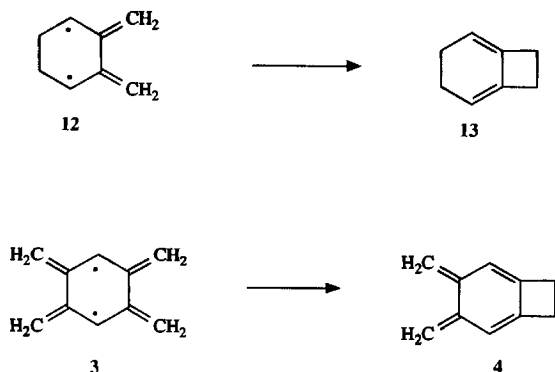
Bei den Abfangversuchen mit Sauerstoff dürfen wir davon ausgehen, daß es jeweils der Triplett-Zustand des Diradikals ist, der reagiert<sup>1,15)</sup>. Das aber heißt, daß die für  $k_2$  berechnete Aktivierungsenergie die Summe aus der Triplett-Singulett-Energiedifferenz und der Rekombinations-Schwelle des Singulett-Diradikals ist<sup>16)</sup>. Bezüglich der Singulett-Triplett-Aufspaltung besteht eine Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment. Nach quantenmechanischen Rechnungen<sup>17)</sup> sollte der Singulett-Zustand 5–7 kcal/mol unter dem des Triplets liegen, während spektroskopische Befunde einen Triplett-Grundzustand wahrscheinlich machen<sup>7)</sup>. Das Ausmaß der Singulett-Triplett-Aufspaltung sollte sich durch Konkur-

Tab. 3. Geschwindigkeitskonstanten der Cyclisierung 3 → 4<sup>a)</sup>

T [°C]	$k_2 \times 10^6$ [s <sup>-1</sup> ]	[O <sub>2</sub> ] × 10 <sup>5</sup> [mol/l]	T [°C]	$k_2 \times 10^6$ [s <sup>-1</sup> ]	[O <sub>2</sub> ] × 10 <sup>5</sup> [mol/l]
240.15	0.1134	0.33	270.17	0.3956	2.80
240.15	0.1145	0.43	270.17	0.3689	5.25
240.15	0.1194	0.67	270.27	0.4351	0.71
			270.37	0.4368	1.12
250.05	0.1730	0.30	280.33	0.6184	4.80
250.05	0.1862	0.52	280.33	0.5689	2.57
250.05	0.1991	0.99	280.43	0.6407	0.54
259.91	0.2768	0.56	280.43	0.6364	1.09
259.91	0.2809	0.95	280.43	0.6073	1.42
259.91	0.2534	2.23	280.53	0.7224	2.47
			280.73	0.6994	0.68
269.96	0.4425	0.74	289.78	1.0920	0.78
270.02	0.4214	1.29	289.78	0.9457	1.67
270.07	0.3948	1.15	289.78	0.8426	3.37
270.07	0.3936	2.55			
270.17	0.3874	2.09			

<sup>a)</sup> Berechnet nach Schema 2 mit der vereinfachenden Annahme  $k_4 = k_4$ ,  $k_5 = k_5$  und  $k_6 = k_6$ , wobei die Geschwindigkeitskonstanten  $k_4$ ,  $k_5$  und  $k_6$  Lit.<sup>8)</sup> entnommen wurden.

renzexperimente mit multiplizitätsspezifischen Abfängern bestimmen lassen. Wir haben deswegen die Photolyse von **1** in Gegenwart der in Tab. 4 aufgelisteten Abfänger durchgeführt, wobei nur mit dem Triplett-Abfänger Sauerstoff Abfangprodukte erhalten wurden. Dieses Ergebnis ist grundverschieden von den entsprechenden Experimenten mit dem 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexadiyl (**12**), das mit allen Abfängern der Tab. 4 die erwarteten Abfangprodukte liefert und bei Singulett/Triplett-Konkurrenz-Experimenten zu Produktgemischen führt, die von der Abfängerkonzentration bestimmt werden<sup>15)</sup>.



Das Ausbleiben der Singulett-Abfangprodukte beim Diradikal **3** deutet auf eine extrem kleine Gleichgewichtskonzentration des Singulett-Zustands. Unterstellt man eine diffusionskontrollierte Geschwindigkeit der Abfangreaktionen, dann verlangen die negativen Abfangversuche eine Singulett-Triplett-Aufspaltung > 5 kcal/mol.

Tab. 4. Photolyse von **1** in Gegenwart von Abfängern<sup>a)</sup> (Lsgm = Lösungsmittel)

Abfänger	SO <sub>2</sub>	NC	Cl	Ph	E	O <sub>2</sub>
Temp [°C]	25	45	25	60	25	25
Lösungsmittel	Benzol	CD <sub>3</sub> CN	als Lsgm.	als Lsgm.	CD <sub>3</sub> CN	Benzol
Abfangprodukt	-	-	-	-	-	6 + 7

<sup>a)</sup> Lichtintensität so gewählt, daß eine Halbwertszeit von ca. 15 min resultierte.

Die Rekombinations-Schwellen **3** → **4** und **12** → **13** unterscheiden sich um fast 9 kcal/mol (24.0 bzw. 15.5 kcal/mol)<sup>1)</sup>. Neben der größeren Triplett-Stabilisierung des Diradikals **3** dürfte ein weiterer Grund für diese Differenz in der unterschiedlichen Rotationsbarriere der an der Cyclisierung beteiligten Methylengruppen liegen. In **12** ist es die Barriere von quasi zwei Allyl- (15.7 kcal/mol)<sup>18)</sup>, in **3** von zwei Pentadienyl-Gruppen (20–24 kcal/mol)<sup>19)</sup>.

## 2. Bildungsenthalpie des Tetramethylenbenzols **3**

Grundlage zur Bestimmung der Bildungsenthalpie von **3** ist das in Schema 1b beschriebene Gleichgewicht. Ausgehend von der Bildungsenthalpie von **5** sollte der gesuchte Wert über die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten  $k_5/k_4$  und  $k_3/k_2$  zugänglich sein.

### 2.1. Bildungsenthalpie von **5**

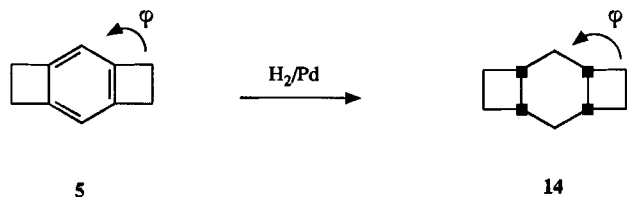
Die Bildungsenthalpie von **5** haben wir durch die Bestimmung seiner Hydrierwärme ermittelt. Das benutzte Kalorimeter, die Meßmethode sowie ihre Genauigkeit sind in Lit.<sup>20)</sup> beschrieben, die Ergebnisse in Tab. 10 zusammengestellt. Da die Bildungsenthalpie des bei der Hydrierung anfallenden Produktes **14** unbekannt ist, wurde dieser Wert Kraftfeld-Rechnungen (MM2)<sup>21)</sup> entnommen, so daß die Bildungsenthalpie von **5** ( $\Delta H_f^\circ = 74.0$  kcal/mol) nur einen bedingt experimentellen Charakter hat.

Der Vergleich der für **5** ermittelten Hydrierwärme mit dem des Benzocyclobutens (**8**) bzw. Benzols (s. Tab. 5) zeigt Differenzen von jeweils ca. 4.6 kcal/mol. Die Additivität schließt in Übereinstimmung mit den kürzlich bestimmten Kristallstrukturen von **8** und **5**<sup>22)</sup> einen durch Bindungsfixierung bedingten Verlust an Resonanzstabilisierung aus<sup>23)</sup>. Entsprechend resultieren für **8** und **5** praktisch mit Benzol übereinstimmende Resonanzenergien<sup>24)</sup> (s. Tab. 5). Der durch Annelierung bedingte Anstieg der Hydrierwärme ist Ausdruck des im Zuge der Hydrierung erfolgenden Ab-

Tab. 5. Resonanzenergien in kcal/mol (RE = Resonanzenergie)

Substrat	$-\Delta H_H$	$\Delta H_f^\circ$		RE	Lit.
		exp.	Modell		
Benzol	49.31	19.71	46.18	26.47	24)
<b>8</b>	54.0	47.7	73.7	26.0	28)
<b>5</b>	58.6	74.0	99.8	25.8	diese Arbeit

baus an sterischer Spannung, wozu in erster Linie der sich verkleinernde Bindungswinkel  $\varphi$  zwischen 6- und 4-Ring beiträgt.



## 2.2. Bestimmung von $k_{5,Per}/k_{8,10}$

Die gesuchten Gleichgewichtskonstanten  $k_5/k_4$  bzw.  $k_8/k_2$  sollten über die Abfangreaktionen von **4** und **3** mit Sauerstoff zugänglich sein (s. Schema 1b). Da die zur Verfügung stehende Analytik jedoch nur die Summe der Abfangprodukte (**6**, **7**, **11**) zu bestimmen gestattet, sollte die resultierende Geschwindigkeitskonstante eine von der Arrhenius-Beziehung abweichende Temperaturabhängigkeit aufweisen. Eine Aufteilung dieser Funktion in die beiden zugrunde liegenden Prozesse (**5** → **11** und **5** → **6** + **7**) setzt jedoch voraus, daß die Abfangreaktionen über einen hinreichenden Temperaturbereich verfolgt werden.

Wie die Daten der Tab. 7a zeigen reicht der mit konventionellen kinetischen Methoden zugängliche Temperaturbereich (bis max. 400 °C) nicht für eine zuverlässige Trennung der beiden konkurrierenden Reaktionen aus. Wir haben daher die Abfangreaktion unter Stoßrohr-Bedingungen durchgeführt, da diese Methode katalysefreie Hochtemperatur-Reaktionen zuläßt. Verwendet wurde ein bei 80 °C betriebenes Single-Pulse-Stoßrohr, dessen Aufbau und Arbeitsweise in Lit.<sup>25)</sup> ausführlich beschrieben sind. Ausgetestet haben wir die Methode mit Benzocyclobuten (**8**), dessen Reaktion mit Sauerstoff genau bekannt ist<sup>8)</sup>.

Die Experimente wurden in der Weise durchgeführt, daß Benzocyclobuten-Luftgemische mit Cycloheptatrien als Referenz und THF als GC-Standard Stoßwellen-Bedingungen unterworfen wurden. Die Versuchsbedingungen und Ergebnisse sind in Tab. 6 aufgelistet. Die Temperaturbestimmung erfolgte komparativ mit Hilfe der Referenzreaktion Cycloheptatrien → Toluol. Für die Berechnung der unter Reaktionsbedingungen herrschenden Sauerstoff-Konzentration wurde der mittels Druckaufnehmer aufgezeichnete experimentelle Druckverlauf zugrunde gelegt. Dabei wurde der durch die Abkühlwelle bedingten Druckänderung dadurch Rechnung getragen, daß der während der Reaktion herrschende maximale Druck im Sinne der „Dwell-Time“-Korrektur<sup>26)</sup> reduziert wurde. Wie aus Abb. 1 ersichtlich, besteht eine gute Übereinstimmung zwischen konventionell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten und Stoßrohr-Werten, wobei zu Vergleichszwecken die Geschwindigkeitskonstanten der Tab. 6 mit Gl. (4) in  $k'_6$ -Werte umgerechnet wurden. Die hierzu benötigten Werte für  $k'_4$  und  $k'_5$  wurden ebenso wie die Tieftemperatur-Meßpunkte Lit.<sup>8)</sup> entnommen.

$$k_{8,10} = k'_5 \cdot \left\{ 1 - \frac{k'_4}{k'_4 + k'_6 \cdot [\text{O}_2]} \right\} \quad (4)$$

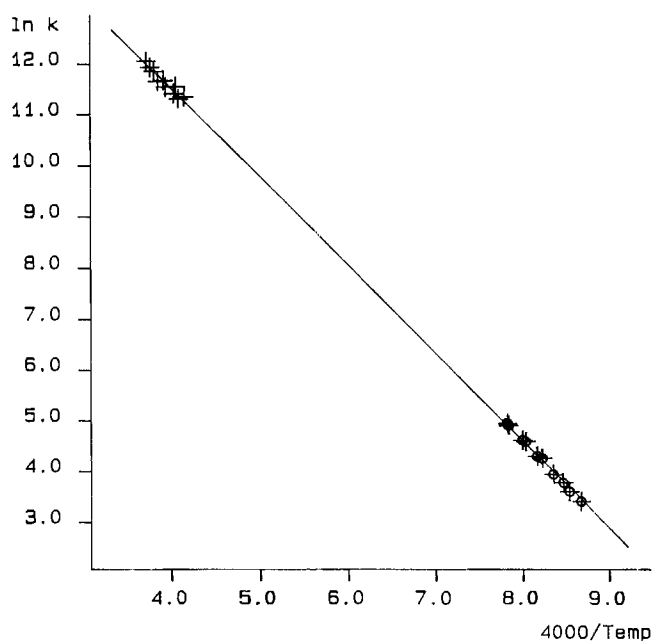


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit von  $k'_6$

Tab. 6. Geschwindigkeitskonstante  $k_{8,10}$  aus Stoßrohr-Messungen

Temp <sup>a)</sup> [°C]	O <sub>2</sub> × 10 <sup>2</sup> b) [mol/l]	k <sub>8,10</sub> c) [1/mol × s]	Temp <sup>a)</sup> [°C]	O <sub>2</sub> × 10 <sup>2</sup> b) [mol/l]	k <sub>8,10</sub> c) [1/mol × s]
688.92	0.9842	73.75	746.61	0.9181	132.67
703.88	0.9529	75.19	763.84	1.0529	164.87
711.83	0.9583	101.77	776.28	0.8637	176.77
716.77	0.9447	89.30	788.33	0.9480	221.74
740.36	0.9080	111.93	799.91	0.9719	271.86

<sup>a)</sup> Komparativ über die Cycloheptatrien → Toluol-Umlagerung berechnete Temperatur. — <sup>b)</sup> Berechnet aus dem exp. bestimmten Druckverlauf (s. Text). — <sup>c)</sup> Geschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung (Substratkonzentration ca.  $1 \cdot 10^{-6}$  mol/l) berechnet aus dem mittels Standard ermittelten Umsatz.

Die kritische Größe bei den Stoßrohr-Experimenten ist die Bestimmung der unter den Reaktionsbedingungen herrschenden Sauerstoff-Konzentration. Um die hieraus resultierende Unsicherheit zu eliminieren, haben wir die Benzocyclobuten-Abfangexperimente als Konkurrenzversuche mit Benzocyclobuten als Referenz durchgeführt und die Sauerstoff-Konzentration über die Abnahme der Referenz berechnet. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab. 7 zusammengefaßt.

## 2.3. Bestimmung von $k_4$ und $k_5$

Bei der Thermolyse von **5** in Gegenwart von Sauerstoff erfolgt die Peroxid-Bildung über die Intermediate **4** und **3** (s. Schema 1b). Da die relative Konzentration von **3** mit steigender Temperatur zunimmt, ist es verständlich, daß der Quotient  $k_{5,Per}/k_{8,10}$  bei höheren Temperaturen größer wird. Umgekehrt zeigt die praktische Temperaturunabhängigkeit bei  $T < 250$  °C, daß hier das Diradikal **3** nicht mehr nen-

Tab. 7. Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Peroxidbildung bei der Thermolyse von **5** und **8** in Gegenwart von Sauerstoff<sup>a)</sup>

a) konventionell			
T [°C] b)	O <sub>2</sub> [mol/l] c)	k <sub>5,Per</sub> /k <sub>8,10</sub>	k <sub>8</sub> [s <sup>-1</sup> ] d)
301.9	1.618 x 10 <sup>-4</sup>	0.95	1.434 x 10 <sup>-2</sup>
302.5	1.562 x 10 <sup>-4</sup>	0.96	1.558 x 10 <sup>-2</sup>
308.9	1.438 x 10 <sup>-4</sup>	0.99	2.162 x 10 <sup>-2</sup>
351.3	1.122 x 10 <sup>-4</sup>	1.29	2.333 x 10 <sup>-1</sup>
402.5	3.589 x 10 <sup>-5</sup>	1.47	2.031
b) Stoßrohr-Werte			
683.7	5.717 x 10 <sup>-3</sup>	3.17	3.037 x 10 <sup>+4</sup>
688.9	5.208 x 10 <sup>-3</sup>	2.98	3.045 x 10 <sup>+4</sup>
691.4	5.499 x 10 <sup>-3</sup>	3.53	4.141 x 10 <sup>+4</sup>
715.5	4.828 x 10 <sup>-3</sup>	3.35	6.063 x 10 <sup>+4</sup>
716.8	4.271 x 10 <sup>-3</sup>	3.27	5.974 x 10 <sup>+4</sup>
745.7	4.260 x 10 <sup>-3</sup>	3.28	1.018 x 10 <sup>+5</sup>
746.6	4.287 x 10 <sup>-3</sup>	3.61	1.192 x 10 <sup>+5</sup>
761.5	4.056 x 10 <sup>-3</sup>	3.56	1.516 x 10 <sup>+5</sup>
763.8	4.293 x 10 <sup>-3</sup>	3.70	1.670 x 10 <sup>+5</sup>
776.3	3.952 x 10 <sup>-3</sup>	3.34	1.775 x 10 <sup>+5</sup>
788.3	4.294 x 10 <sup>-3</sup>	3.67	2.493 x 10 <sup>+5</sup>
799.9	4.599 x 10 <sup>-3</sup>	3.34	2.622 x 10 <sup>+5</sup>

<sup>a)</sup> Substratkonzentration  $\approx 1 \cdot 10^{-6}$  mol/l. — <sup>b)</sup> Stoßrohr-Temperaturen wurden komparativ aus der Cycloheptarien  $\rightarrow$  Toluol-Umlagerung ermittelt. — <sup>c)</sup> Ber. aus  $k_{8,10}$  nach Gl. (4) mit  $k'_4$ ,  $k'_5$  und  $k'_6$  aus Lit.<sup>8)</sup>. — <sup>d)</sup> Ber. mit Gl. (8).

nenswert an der Peroxid-Bildung beteiligt ist. Die Abfangreaktion wird jetzt durch Gleichung (5) beschrieben<sup>27)</sup>.

$$k_{5,11} = k_5 \cdot \left\{ 1 - \frac{k_4}{k_4 + k_6 \cdot [\text{O}_2]} \right\} \quad (5)$$

Während  $k_5$  unmittelbar aus der Sauerstoffabhängigkeit von  $k_{5,11}$  zugänglich ist, können Aussagen über  $k_4$  bzw.  $k_6$  nur getroffen werden, wenn eine dieser Größen bekannt ist. Macht man die plausible Annahme, daß **4** und der Grundkörper **9** mit vergleichbarer Geschwindigkeit durch Sauerstoff abgefangen werden ( $k_6 = k'_6$ ), dann kann  $k_4$  berechnet werden.

Für fünf Temperaturen zwischen 196 und 237°C haben wir für jeweils 5–6 Sauerstoffkonzentrationen die in Tab. 8 aufgelisteten Geschwindigkeitskonstanten  $k_{5,11}$  bestimmt. Die Auswertung der Daten erfolgte in der Weise, daß die durch Gl. (5) beschriebene Sauerstoffabhängigkeit von  $k_{5,11}$  durch Simplex-Optimierung<sup>9)</sup> an die experimentellen Werte angepaßt wurden. Ein repräsentatives Beispiel ist in Abb. 2 wiedergegeben.

Die für  $k_4$  und  $k_5$  resultierenden Werte sind in Tab. 8 angegeben. Ihre Temperaturabhängigkeit wird durch die Arrhenius-Gleichungen (6) und (7) beschrieben.

$$k_4 = (0.13 \pm 0.05) \cdot 10^{13} \exp[-(26.4 \pm 0.4) \text{ kcal}/RT] \text{ s}^{-1} \quad (6)$$

$$k_5 = (0.74 \pm 0.45) \cdot 10^{14} \exp[-(38.3 \pm 0.6) \text{ kcal}/RT] \text{ s}^{-1} \quad (7)$$

Die hieraus resultierenden Aktivierungsparameter lauten:

$$\Delta H^\ddagger (216^\circ\text{C}) = 25.5 \text{ kcal/mol};$$

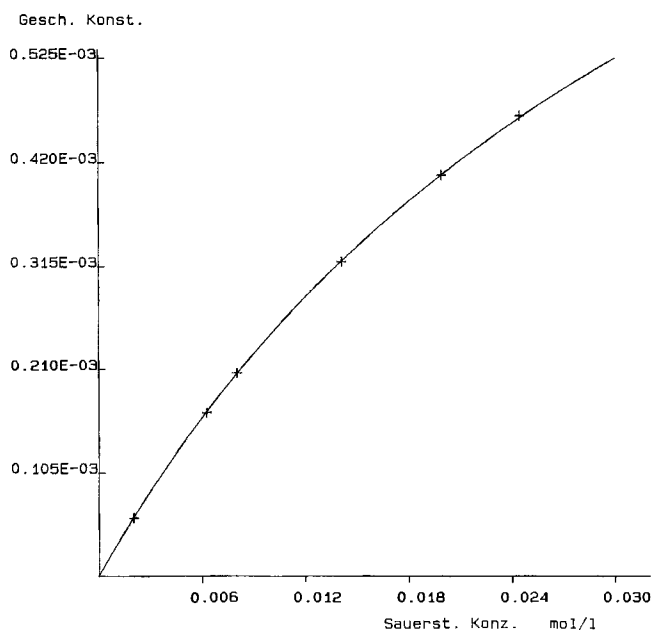
$$\Delta S^\ddagger (216^\circ\text{C}) = -6.0 \text{ cal/Grad} \cdot \text{mol}$$

$$\Delta H^\ddagger (216^\circ\text{C}) = 37.3 \text{ kcal/mol};$$

$$\Delta S^\ddagger (216^\circ\text{C}) = -1.9 \text{ cal/Grad} \cdot \text{mol}$$

Tab. 8. Sauerstoffabhängigkeit von  $k_{5,11}$ 

T [°C] : 236.70 $k_4 = 6.34 \text{ s}^{-1}$ ; $k_5 = 3.06 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$						
O <sub>2</sub> x 10 <sup>2</sup> [mol/l]	0.340	0.683	1.005	1.293	1.653	1.905
k <sub>5,11</sub> x 10 <sup>4</sup> [s <sup>-1</sup> ]	1.683	3.150	4.377	5.463	6.587	7.496
T [°C] : 226.38 $k_4 = 3.65 \text{ s}^{-1}$ ; $k_5 = 1.23 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$						
O <sub>2</sub> x 10 <sup>2</sup> [mol/l]	0.601	0.627	0.802	1.412	1.992	2.447
k <sub>5,11</sub> x 10 <sup>4</sup> [s <sup>-1</sup> ]	1.613	1.662	2.065	3.205	4.126	4.679
T [°C] : 216.30 $k_4 = 2.10 \text{ s}^{-1}$ ; $k_5 = 5.92 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$						
O <sub>2</sub> x 10 <sup>2</sup> [mol/l]	0.487	1.090	1.534	1.958	2.122	2.311
k <sub>5,11</sub> x 10 <sup>4</sup> [s <sup>-1</sup> ]	0.736	1.428	1.811	2.168	2.266	2.370
T [°C] : 205.76 $k_4 = 1.17 \text{ s}^{-1}$ ; $k_5 = 2.68 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$						
O <sub>2</sub> x 10 <sup>2</sup> [mol/l]	0.696	1.105	1.342	1.695	2.028	
k <sub>5,11</sub> x 10 <sup>5</sup> [s <sup>-1</sup> ]	5.027	7.154	8.305	9.630	10.78	
T [°C] : 195.71 $k_4 = 0.644 \text{ s}^{-1}$ ; $k_5 = 1.05 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$						
O <sub>2</sub> x 10 <sup>2</sup> [mol/l]	0.717	1.046	1.372	1.713	2.400	
k <sub>5,11</sub> x 10 <sup>5</sup> [s <sup>-1</sup> ]	2.640	3.498	4.161	4.723	5.582	

Abb. 2. Sauerstoffabhängigkeit der Peroxid-Bildung bei der Thermolyse von **5** bei 226.4°C

#### 2.4. Bestimmung von $k_8$

Für die Geschwindigkeitskonstante der Peroxid-Bildung  $k_{5,Per}$  ergibt sich nach Schema 1b mit einem „Steady-state“-Ansatz für die Intermediate **3** und **4** Gleichung (8).

$$k_{5,Per} = k_5 \cdot \left\{ 1 - \frac{k_4 \cdot (k_2 + k_3 \cdot [O_2])}{(k_4 + k_8 + k_6 \cdot [O_2])(k_2 + k_3 \cdot [O_2]) - k_8 \cdot k_2} \right\} \quad (8)$$

Setzt man wie zuvor  $k_6 = k'_6$ , dann erlaubt diese Beziehung, aus den Daten der Tab. 7 die Geschwindigkeitskonstante  $k_8$  zu bestimmen, wobei für  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_4$  und  $k_5$  die aus den Gleichungen (3), (2), (6) und (7) abgeleiteten Werte eingesetzt wurden. Die so für  $k_8$  ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 7 aufgelistet. Ihre Temperaturabhängigkeit läßt sich durch die Arrhenius-Gleichung (9)

$$k_8 = (0.64 \pm 0.28) \cdot 10^{14} \exp[-(41.7 \pm 0.5) \text{ kcal}/RT] \text{ s}^{-1} \quad (9)$$

beschreiben, aus der sich die folgenden Aktivierungsparameter ergeben:

$$\Delta H^* (633^\circ\text{C}) = 38.4 \text{ kcal/mol};$$

$$\Delta S^* (633^\circ\text{C}) = 0.45 \text{ cal/Grad} \cdot \text{mol}$$

#### 2.5. Energieprofil: $3 \rightleftharpoons 4 \rightleftharpoons 5$

Mit den zuvor bestimmten Geschwindigkeitskonstanten ergibt sich für das Tetramethylenbenzol  $\rightleftharpoons$  Benzodicyclobuten-Gleichgewicht das in Abb. 3 wiedergegebene Energieprofil. Die resultierende Bildungsenthalpie für **4** steht dabei jedoch unter dem Vorbehalt, daß **4** gleich schnell wie der Grundkörper **9** mit Sauerstoff reagiert.

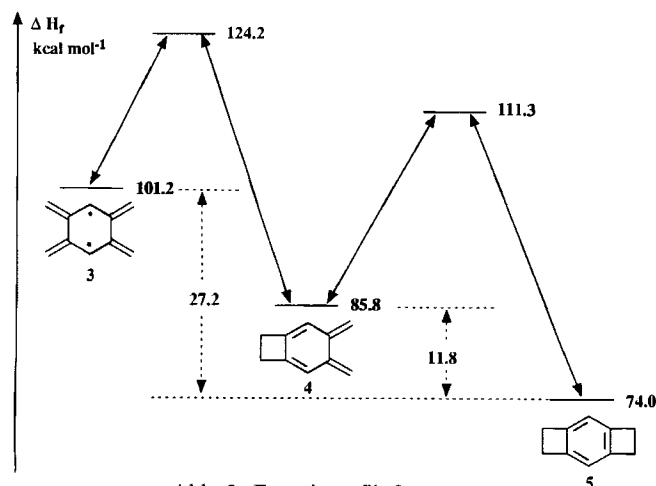
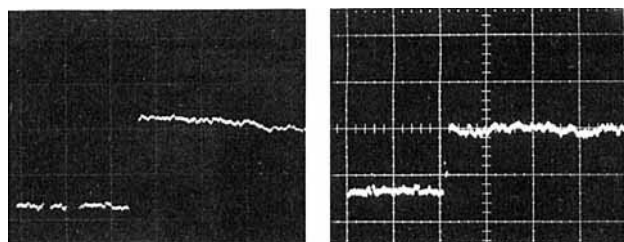


Abb. 3. Energieprofil:  $3 \rightleftharpoons 4 \rightleftharpoons 5$

Zu einer von Annahmen freien Aussage bezüglich der Bildungsenthalpie von **4** sollte man mit Hilfe von Gleichgewichtsmessungen kommen. Wir haben daher versucht, die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes  $5 \rightleftharpoons 4$  direkt zu bestimmen. Im Hinblick auf die erwartete Größe der Enthalpiedifferenz sind meßbare Gleichgewichtskonzentrationen an **4** jedoch nur bei sehr hohen Temperaturen zu erwarten. Die Methode der Wahl für diese Messungen ist daher die Stoßrohr-Technik. Die Verfahrensweise sowie das verwendete Stoßrohr sind im wesentlichen identisch mit denen, die in Lit.<sup>28)</sup> beschrieben wurden. Gemessen wurde die



a) Absorption von **4** bei 369 nm b) Absorption von **3** bei 475 nm

Abb. 4. Gleichgewichtskonzentration von **4** (a) und **3** (b) beim Erhitzen von **5** auf  $835^\circ\text{C}$  (a) bzw.  $1327^\circ\text{C}$  (b) (Abszisse: Rastereinheit  $50 \mu\text{s}$ , Ordinate: Absorption)

Änderung der Transmission bei 369 nm, dem langwelligen Absorptionsmaximum von **4**<sup>7)</sup>. Da das Benzodicyclobuten **5** hier optisch leer ist, repräsentiert die Meßgröße unmittelbar die Gleichgewichtskonzentration von **4**. Ein repräsentatives Diagramm ist in Abb. 4a wiedergegeben.

Da der Extinktionskoeffizient von **4** nicht genau bekannt ist, erlauben diese Messungen nur eine Aussage über die Änderung der Gleichgewichtskonzentration und damit nur über die Enthalpie-Differenz der Gleichgewichtspartner. In Tab. 9 sind die zwischen  $676$  und  $941^\circ\text{C}$  ermittelten Gleichgewichtskonzentrationen aufgelistet, aus denen mit der van'tHoff-Beziehung<sup>29)</sup>

$$\Delta H (812^\circ\text{C}) = 11.8 \pm 0.3 \text{ kcal/mol}$$

resultiert. Dieser Wert stimmt überein mit dem aus den kinetischen Messungen abgeleiteten Wert.

Tab. 9. Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante  $K_{4,5}$ <sup>a)</sup>

T [°C]	676.3	697.5	722.4	734.6	735.1	747.9	773.8	774.0	786.8
$K_{4,5}$	0.075	0.089	0.102	0.114	0.112	0.115	0.146	0.146	0.142
T [°C]	827.9	835.4	862.8	870.6	881.7	903.3	914.7	931.3	941.3
$K_{4,5}$	0.201	0.174	0.224	0.216	0.243	0.267	0.260	0.308	0.280

<sup>a)</sup> Ber. mit dem Extinktionskoeffizienten des Grundkörpers **9** ( $\epsilon = 1900 \text{ cm}^2/\text{mol} \cdot \text{K}$ )<sup>28)</sup>

Eine analoge Absicherung der Bildungsenthalpie von **3** durch Gleichgewichtsmessungen gelang nicht. Zwar konnte bei Temperaturen  $> 1100^\circ\text{C}$  eine meßbare Gleichgewichtskonzentration des Diradikals **3** an der bei  $475 \text{ nm}$ <sup>7)</sup> auftretenden Transmissionsänderung registriert werden (s. Abb. 4b), doch zeigte diese Gleichgewichtskonzentration eine ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit. Nach einem anfänglichen Anstieg kommt es ab ca.  $1300^\circ\text{C}$  zu einem Abfall. Augenscheinlich findet das Diradikal bei diesen Temperaturen neben der Rekombination einen neuen Reaktionskanal, was ein Absinken der Stationärkonzentration zur Folge hat.

Das Energieprofil (s. Abb. 3) gibt die Enthalpiedifferenz zwischen dem Diradikal **3** und dem Benzodicyclobuten **5** zu  $27.2 \text{ kcal/mol}$  an. Dieser Betrag bezieht sich auf die mittlere Temperatur der Abfangreaktion von  $633^\circ\text{C}$ . Für die Berechnung der Bildungsenthalpie von **3** ist dieser Wert auf  $25^\circ\text{C}$  zu korrigieren. Da  $C_p$ -Werte von **3** nicht zur Verfü-

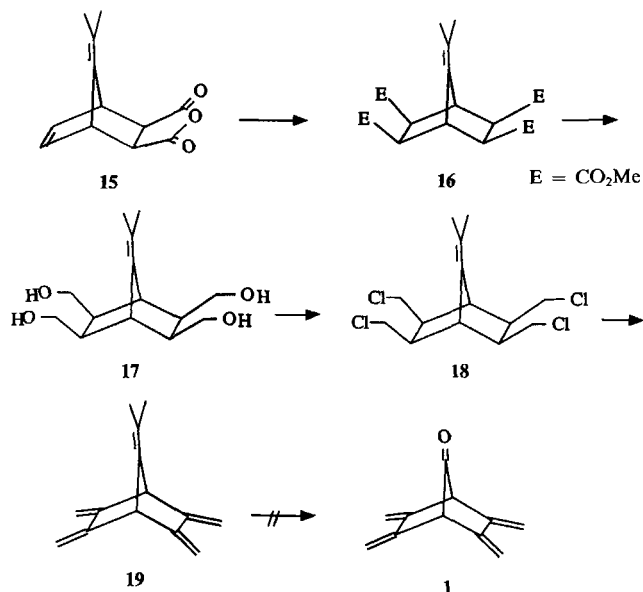
gung stehen, wurden diese aus Inkrementen<sup>30)</sup> abgeleitet. Hiermit ergibt sich:

$$\Delta H_{906}^{\circ} - \Delta H_{998}^{\circ}: -36.13 \text{ kcal/mol (3)}; -35.72 \text{ kcal/mol (5)}$$

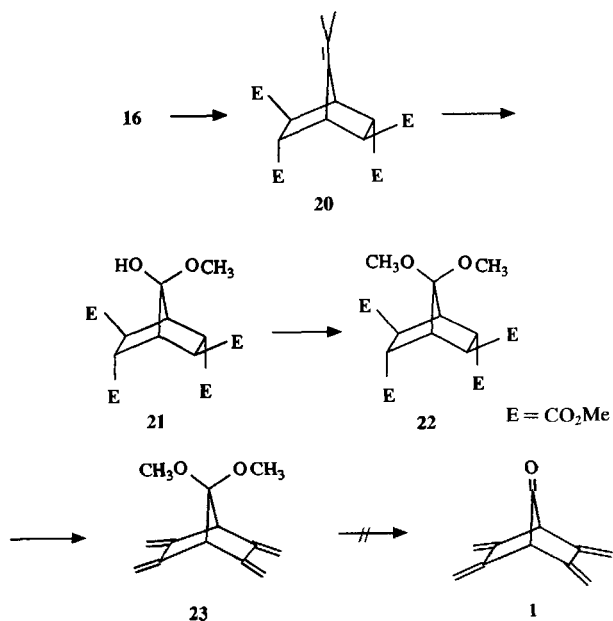
Mit dieser Korrektur erhalten wir für die Bildungsenthalpie von **3**  $\Delta H_f^{\circ}(\text{g}) = 100.8 \text{ kcal/mol (74.0 + 27.2 - 0.4)}$ .

### 3. Synthese von **1**

Die Synthese von **1** ging vom Diels-Alder-Addukt **15** aus Dimethylfulven und Maleinsäureanhydrid (MSA) aus, das durch Palladium-katalysierte Methoxycarbonylierung<sup>31)</sup> den Tetracarbonsäureester **16** lieferte. Wenngleich **15** problemlos über den Tetraalkohol **17** und das Tetrachlorid **18** in die Tetramethylenverbindung **19** übergeführt werden konnte, gelang dessen selektive Ozonolyse nicht.

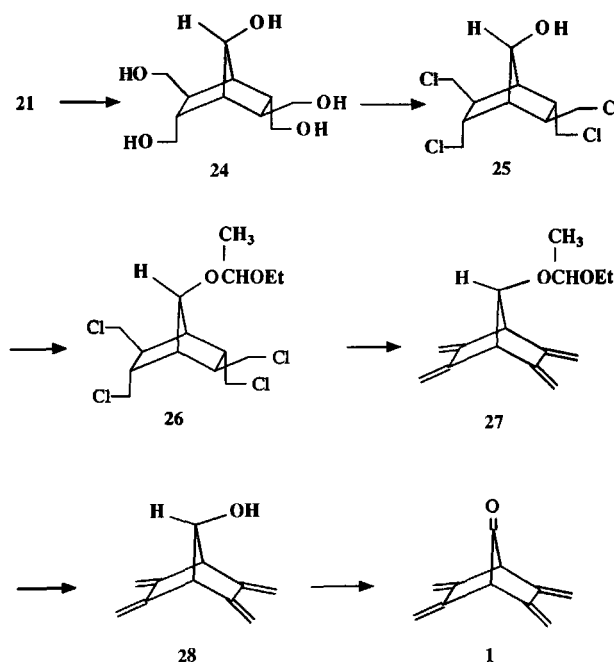


Die Abspaltung der Isopropylidengruppe mußte deswegen vor der Erzeugung der Tetramethylengruppen erfolgen. Zu diesem Zweck wurde **16** basisch zu **20** isomerisiert und



dieses der Ozonolyse unterworfen. Das nach reduktiver Aufarbeitung erhaltene Halbacetal **21** wurde nach Behandeln mit Orthoameisensäureester in das Dimethylacetal **22** übergeführt. Hieraus konnte über den Tetraalkohol und das Tetrachlorid die Tetramethylenverbindung **23** gewonnen werden, die sich jedoch allen Versuchen einer Spaltung zum Keton **1** widersetzte.

Es wurde daher versucht, die Carbonylgruppe oxidativ aufzubauen. Das Halbacetal **21** wurde deswegen mit  $\text{LiAlH}_4$  zum Pentaalkohol **24** reduziert, der mit Dichlortriphenylphosphoran/Imidazol in Pyridin/Acetonitril selektiv in das Tetrachlorid **25** übergeführt werden konnte. Nach Schutz der OH-Gruppe konnte **26** mit  $\text{KOH}/[18]\text{Krone-6}/\text{THF}$  bei Raumtemperatur zur Tetramethylenverbindung **27** eliminiert werden, die nach Abspaltung der Schutzgruppe **28** lieferte. Swern-Oxidation ergab dann das gesuchte Keton **1** in einer Gesamtausbeute von 25%.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit durch Sachmittel, Herrn Prof. Dr. P. Schieß für die Überlassung von Dicyclobuta[*a,d*]benzol.

### Experimenteller Teil

**Kinetische Messungen:** Die Apparatur für die Messungen in der Gasphase sowie die Verfahrensweise ist die gleiche wie in Lit.<sup>1)</sup>, ergänzt um eine Heizung von Mischapparatur und Einlaßsystem, die auf 60°C eingestellt war. Die Produktanalyse erfolgte gaschromatographisch (17-m-Glaskapillarsäule,  $\varnothing$  0.28 mm, OV101, 170°C) mit RZ für **1**, **5**, **8** und Indan (Standard) von 383, 344, 134 und 222 s. Die Peroxide wurden aus der über Standard bestimmten Differenz von **1** und **5** ermittelt. Die Anfangskonzentrationen von **1** waren ca.  $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ . Als Stoßpartner diente Schwefelhexafluorid (Linde), das durch langsames Durchströmen einer Oxisorbpatrone (Messer-Griesheim) von Sauerstoff befreit wurde.

**Hydrierwärme:** Die Hydrierwärme wurde bei 25°C in Isooctan mit Pd/C (10%) als Katalysator bestimmt. Die Reaktion lieferte als alleiniges Produkt **14**. Die *syn*-Anordnung der beiden Vierringe ist durch die beiden unterschiedlichen Sechsring-Methylenprotonen (s. <sup>1</sup>H-NMR) gesichert. — IR (CCl<sub>4</sub>): 2970 cm<sup>-1</sup>, 2930, 2860, 1470. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 1.39–1.51 (m; 2H), 1.61–1.65 (m; 2H), 1.65–1.75 (m; 4H), 2.05–2.15 (m; 4H), 2.15–2.22 (m; 4H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 26.72, 31.16, 31.28. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 136 (4, M<sup>+</sup>), 121 (6), 108 (40), 80 (80), 79 (60), 67 (100).

Tab. 10. Daten der Hydrierwärmebestimmung von **5**

Titrgeschw. [mol/s 10 <sup>7</sup> ]	Katalysator [g]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [mol/s 10 <sup>6</sup> ]	Energie [mcal/s]	–ΔH [kcal/mol]	–ΔH <sup>a,b</sup> [kcal/mol]
0.6440	0.10900	0.1934	3.7388	57.98	
0.5298	0.09509	0.1582	3.0477	57.78	58.6 ± 0.3
0.6401	0.10225	0.1906	3.6419	57.32	

<sup>a</sup>) Korrigiert um Lösungswärme-Differenz von Edukt und Produkt mit Doppelbindungs-Inkrement von 0.1 kcal/mol<sup>32</sup>. — <sup>b</sup>) Korrigiert um Verdampfungswärme-Differenz von Edukt und Produkt aufgrund der Differenz der Kovats-Indices nach der Beziehung ΔH<sub>v</sub> = 0.0745 + 0.0119 · ΔI<sup>32</sup> mit I<sup>100</sup> (OV101): 1183.3 (**5**); 1087.2 (**14**).

**7-Isopropyliden-all-exo-2,3,5,6-norbornantetracarbonsäure-tetramethylester (16):** In einer Pyrex-Druckflasche mit Rührmagnet gibt man zu einer Mischung aus 27 g (0.132 mol) **15**<sup>33</sup>, 75 g (0.56 mol) wasserfreiem CuCl<sub>2</sub><sup>34</sup> 1 g Pd/C (10%) und 3 g Aktivkohle 150 ml warmes, frisch destilliertes Methanol und läßt zum Lösen gut durchrühren. Dann wird nach dreimaligem Entgasen mit CO gesättigt und 3 h bei 60°C unter 5–6 atm. CO gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemp. läßt man unter Rühren CO und HCl vorsichtig aus der übersättigten Lösung entweichen. Anschließend wird im Rotationsverdampfer eingengt, mit 500 ml Chloroform aufgenommen und mit 300 ml Wasser versetzt. Nach kräftigem Durchrühren wird abfiltriert, der Rückstand mit Chloroform gewaschen und die organische Phase abgetrennt. Nach Waschen mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, Chloroform i. Vak. entfernt und der Rückstand in wenig Essigester aufgenommen. Bei –20°C kristallisieren 34.5 g (71%) **16** aus. — IR (KBr): 3040 cm<sup>-1</sup>, 3010, 2960, 2915, 2860, 1745, 1440. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.72 (s; 6H), 2.81 (s; 4H), 3.31 (s; 2H), 3.60 (s; 12H). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 368 (22, M<sup>+</sup>), 337 (26), 308 (20), 276 (40), 248 (100).

**all-exo-2,3,5,6-Tetrakis(hydroxymethyl)-7-isopropylidennorbornan (17):** Eine Lösung von 74 g (0.20 mol) **16** in 500 ml trockenem THF wird langsam zu einer auf –10°C gekühlten Mischung aus 23 g LiAlH<sub>4</sub> (0.6 mol) in 1 l trockenem THF gegeben. Man läßt unter Rühren langsam auf Raumtemp. erwärmen und erhitzt anschließend 3 h unter Rückfluß. Nach Zugabe von 75 ml ges. Magnesiumsulfat-Lösung wird nochmals 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt durch kontinuierliche chromatographische Filtration: Ein Thiele-Pape-Aufsatz wird zur Hälfte mit in THF aufgeschlämmtem Kieselgel gefüllt und mit der Reaktionslösung übersättigt. Nach Ablauen des Tetrahydrofurans wird mit etwas Seesand abgedeckt und 3 Tage unter Rückfluß extrahiert. Beim Einengen der THF-Lösung fallen 45.6 g (89%) **17** in Form feiner Kristalle aus. — IR (KBr): 3300 cm<sup>-1</sup>, 3010, 2980, 2920, 2860, 1025. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO, 400 MHz): δ = 1.60 (s; 6H), 1.81 (t, 4H), 2.40 (s, 2H), 3.05 (m, 4H), 3.35 (m, 4H), 4.49 (t, 4H). — <sup>13</sup>C-

W. R. Roth, R. Langer, T. Ebbrecht, A. Beitat, H.-W. Lennartz

NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 20.76, 42.74, 46.46, 66.49, 118.91, 136.09. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 256 (22, M<sup>+</sup>), 207 (18), 177 (36), 159 (58), 150 (60), 121 (80), 119 (80), 107 (18), 105 (64), 91 (100).

**all-exo-2,3,5,6-Tetrakis(chlormethyl)-7-isopropylidennorbornan (18):** In eine Lösung von 8.2 g (31.2 mmol) Triphenylphosphan in 50 ml trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird unter Eiskühlung trockenes Chlorgas geleitet. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch (SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>) verfolgt. Nach vollständigem Umsatz wird überschüssiges Chlor mit Argon ausgetrieben und die Lösung in einen Tropftrichter mit Druckausgleich gefüllt. Man läßt unter Schutzgas bei 0°C langsam zu einer Lösung aus 4.4 g (64.7 mmol) Imidazol in 50 ml trockenem Acetonitril/Pyridin (1:1) tropfen. Zu der auf Raumtemp. erwärmten Mischung wird 1.0 g (4.0 mmol) **17** gegeben und 2 h bei 50°C unter Schutzgas gerührt. Es wird in CHCl<sub>3</sub> aufgenommen und mit halbkonz. HCl/Eiswasser, verd. HCl, Wasser und NaHCO<sub>3</sub>-Lösung ausgeschüttelt. Nach Trocknen (Magnesiumsulfat) wird CHCl<sub>3</sub> i. Vak. entfernt und der Rückstand in Ether aufgenommen. Nach Abfiltrieren des Triphenylphosphanoxids wird der Ether i. Vak. entfernt der Rückstand in wenig CHCl<sub>3</sub> aufgenommen und die Lösung an Kieselgel (CHCl<sub>3</sub>) chromatographiert. Das resultierende gelbe Öl, 1.0 g (75%), kann aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan zur Kristallisation gebracht werden. — IR (KBr): 3000 cm<sup>-1</sup>, 2980, 2960, 2930, 2875, 1450, 1310, 1260. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.78 (s, 6H), 2.2–2.5 (m, 4H), 2.92 (s, 2H), 3.1–3.7 (m, 8H). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 332/330/328 (12/24/20, M<sup>+</sup>) 283/281/279 (100/98/30, M<sup>+</sup> – CH<sub>2</sub>Cl), 205/203 (30/40), 193/191 (20/30), 169/167 (30/22), 155 (40), 119 (40), 105 (42), 91 (60), 77 (66).

**7-Isopropyliden-2,3,5,6-tetramethylnorbornan (19):** Eine Lösung von 500 mg (1.5 mmol) **18** in 10 ml trockenem THF wird bei 0°C mit 1.8 g (16 mmol) Kalium-*tert*-butylat versetzt. Man läßt unter Schutzgas 13 h bei Raumtemp. rühren, löst durch Zugabe von H<sub>2</sub>O das ausgefallene KCl und schüttelt zweimal mit Pentan aus. Nach gründlichem Waschen der Pentanphase mit Wasser wird getrocknet (Magnesiumsulfat). Beim Einengen fallen 270 mg (98%) **19** als weißes Pulver aus. — IR (CCl<sub>4</sub>): 3080 cm<sup>-1</sup>, 3000, 2990, 2930, 2920, 2870, 2860, 885. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.67 (s, 6H), 3.85 (s, 2H), 4.97 (s, 4H), 5.18 (s, 4H). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 184 (40, M<sup>+</sup>), 169 (100, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>).

**7-Isopropyliden-exo-2,endo-3,exo-5,endo-6-norbornantetracarbonsäure-tetramethylester (20):** Eine Lösung von 7.1 g (20 mmol) **16** in 250 ml absol. Methanol wird mit 1 g wasserfreiem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> versetzt und bei Raumtemp. gerührt. Nach 48 h werden 1.5 g (20%) *exo-2,endo-3,endo-5,exo-6*-Isomeres abfiltriert, das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der Rückstand in Ether aufgenommen, die Lösung mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Beim Einengen fallen 5.2 g (71%) **20** in Form farbloser Kristalle aus. — IR (KBr): 3000 cm<sup>-1</sup>, 2960, 2930, 2860, 1740, 1440. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.62 (s, 6H), 2.98 (d, 2H), 3.20 (dd, 2H), 3.66 (s, 6H), 3.76 (s, 6H). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 368 (20, M<sup>+</sup>), 337 (40, M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub>), 336 (38), 309 (20), 308 (22), 304 (10), 277 (30), 248 (100).

**exo-2,endo-3,exo-5,endo-6-Tetrakis(methoxycarbonyl)-7-norbornanon-dimethylacetal (22):** In 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden 740 mg (2.0 mmol) **20** gelöst. Dann wird mit 30 ml Methanol versetzt und bei –70°C Ozon bis zur Blaufärbung eingeleitet. Nach Vertreiben von überschüssigem Ozon mit Stickstoff wird mit einem Überschuß an Dimethylsulfid versetzt und 15 h auf Raumtemp. erwärmt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird einkondensiertes Wasser durch mehrfaches Aufnehmen mit Dioxan und anschließendes Abdestillieren i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in 30 ml trockenem Methanol aufgenommen, die Lösung mit 20 ml Orthoameisensäure-trimethylester und 2 Spatelspitzen Toluolsulfonsäure versetzt und



3 d unter Rückfluß erhitzt. Nach Neutralisieren mit  $K_2CO_3$  und Abfiltrieren werden Methanol und Orthoester i. Vak. entfernt, der Rückstand wird in  $CH_2Cl_2$  aufgenommen, und die Lösung wird mit  $NaHCO_3$ -Lösung ausgeschüttelt. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. nimmt in wenig Ether auf und gewinnt nach Zusatz von wenig Pentan 690 mg (89%) **22** in Form farbloser Kristalle. — IR (KBr): 3020  $cm^{-1}$ , 2960, 2920, 2860, 1740, 1440. —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.90 (d, 2H), 3.10 (d, 2H), 3.19 (s, 6H), 3.55 (dd, 2H), 3.70 (s, 6H), 3.78 (s, 6H). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 388 (25,  $M^+$ ), 357 (30,  $M^+$  —  $OCH_3$ ), 329 (100,  $M^+$  — CO —  $OCH_3$ ), 209 (30), 159 (30), 59 (44).

**2,3,5,6-Tetramethylen-7-norbornanon-dimethylacetal (23)**: In 50 ml trockenem THF werden 8 g (20.6 mmol) **22** gelöst und bei  $-70^\circ C$  zu einer Suspension aus 3.0 g (80 mmol)  $LiAlH_4$  in 100 ml trockenem THF gegeben. Nach langsamem Aufwärmen (1 h) wird 15 h unter Rückfluß erhitzt, mit wenig ges. Magnesiumsulfat-Lösung hydrolysiert und weitere 3 h unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt analog **17**. Erhalten werden 4.9 g (87%) Tetraalkohol. — IR (KBr): 3300  $cm^{-1}$ , 2980, 2975, 2940, 2920, 2830, 1135, 1105, 1090, 1030, 1010, 995, 980. —  $^1H$ -NMR ( $[D_6]DMSO$ ):  $\delta$  = 1.25–1.60 (dd, 2H), 1.60–1.90 (m, 2H), 1.96 (d, 2H), 3.10 (s, 6H), 3.30–3.60 (m, 8H), 4.30–4.50 (t, 4H). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 276 (2,  $M^+$ ), 259 (6), 246 (18), 245 (100).

1.1 g (4.0 mmol) des Tetraalkohols werden analog zu **18** in das Tetrachlorid übergeführt, das aus Ether in einer Ausb. von 1.2 g (85%) auskristallisiert. — IR (KBr): 3000  $cm^{-1}$ , 2990, 2960, 2940, 2830, 1445, 1430, 1120, 1095, 730. —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.73 (dd, 2H), 2.05–2.35 (m, 2H), 2.32 (d, 2H), 3.25 (s, 6H), 3.40–4.00 (m, 8H). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 350/348 (3/2,  $M^+$ ), 319/317 (10/15,  $M^+$  —  $OCH_3$ ), 315/313 (30/34,  $M^+$  — Cl), 301/299 (100/90,  $M^+$  —  $CH_2Cl$ ), 149 (70).

3.0 g (19.7 mmol) feingemörstertes  $CsF$  werden unter Ölpumpenvakuum 30 min auf  $300^\circ C$  erhitzt. Hierzu gibt man bei Raumtemp. 10 ml trockenes HMPT, 350 mg (1.0 mmol) des obigen Tetrachlorids und 1 Spatelspitze Hydrochinon. Nach gründlichem Entgasen wird der Kolben mit Schutzgas gefüllt und 0.5 h auf  $210^\circ C$  erhitzt. Dann wird schnell abgekühlt, mit Ether aufgenommen, dreimal mit  $NaHCO_3$ -Lösung ausgeschüttelt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und mit Ether/Pentan (1:4) durch Florisil filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. bleiben 150 mg (74%) kristallines **23** zurück. — IR ( $CCl_4$ ): 3080  $cm^{-1}$ , 2990, 2960, 2920, 2910, 2830, 1510, 1105, 1090, 890, 790. —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 3.27 (s, 6H), 3.47 (s, 2H), 5.00 (s, 4H), 5.31 (s, 4H). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 204 (100,  $M^+$ ), 189 (24), 161 (20), 131 (50), 129 (54), 115 (40), 91 (34).

**exo-2,endo-3,exo-5,endo-6-Tetrakis(hydroxymethyl)-7-norbornanol (24)**: 9.8 g (25.8 mmol) **20** werden wie oben beschrieben in das Halbacetal **21** übergeführt. Dessen Lösung in 50 ml trockenem THF wird bei  $-70^\circ C$  zu einer Suspension aus 10 g  $LiAlH_4$  (0.26 mmol) in 200 ml trockenem THF getropft. Die Aufarbeitung erfolgt analog zu **17**. Aus THF kristallisieren 4.8 g (80%) Pentaalkohol **24** in Form farbloser Kristalle. — IR (KBr): 3300  $cm^{-1}$ , 2960, 2940, 2930, 2910, 2900, 2870, 1115, 1060, 1050, 1030, 1005, 980. —  $^1H$ -NMR ( $[D_6]DMSO$ , 400 MHz):  $\delta$  = 1.20–1.25 (dd, 1H), 1.38–1.42 (dd, 1H), 1.50–1.60 (m, 1H), 1.80 (s, 2H), 2.18–2.22 (m, 1H), 3.15–3.52 (m, 8H), 3.85 (s, 1H), 4.40–4.50 (m, 3H), 4.76 (t, 1H), 4.95 (d, 1H).

**exo-2,endo-3,exo-5,endo-6-Tetrakis(chlormethyl)-7-norbornanol (25)**: Wie bei **18** beschrieben, wird eine Mischung aus 100 mmol Dichlortriphenylphosphoran und 200 mmol Imidazol in 120 ml Acetonitril/Pyridin (1:1) hergestellt. Zu dieser Mischung gibt man 2.4 g (10.4 mmol) **24** und rührt 6 h bei  $45$ – $50^\circ C$ . Es wird mit

halbkonz. HCl/Eiswasser hydrolysiert, dreimal mit Dichlormethan ausgeschüttelt, und die organischen Phasen werden nach Waschen mit verd. HCl, Wasser und  $NaHCO_3$ -Lösung mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird in Ether aufgenommen, der Niederschlag abfiltriert und die Lösung an Kieselgel mit Ether/Pentan (1:1) gereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. werden 2.9 g (91%) eines gelben Öls erhalten. — IR (Film): 3400  $cm^{-1}$ , 2960, 2920, 2880, 1450, 1290, 1105, 730. —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.60–1.80 (m, 2H), 1.83 (s, 1H), 1.90–2.20 (m, 1H), 2.35 (m, 2H), 2.50–2.90 (m, 1H), 3.20–4.00 (m, 8H), 4.23 (s, 1H). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 257/255 (20,  $M^+$  —  $CH_2Cl$ ), 193/191 (20/24), 155 (30), 129 (26), 119 (40), 105 (40), 91 (100).

**(1-Ethoxyethyl)-(endo-2,endo-3,exo-5,endo-6-Tetrakis(chlormethyl)-7-norbornyl)-ether (26)**: Eine Lösung von 2.9 g (9.48 mmol) **25** in 20 ml trockenem Ether wurde mit 5 mg Toluolsulfonsäure und langsam mit 1 ml (0.3 mmol) Ethylvinylether versetzt. Nach 20 min. Rühren wurden 5 mg  $K_2CO_3$  zugegeben, und nach 5 min wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde an Florisil mit Ether chromatographiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verblieben 3.4 g (95%) eines gelblichen Öls. — IR ( $CCl_4$ ): 2980  $cm^{-1}$ , 2960, 2930, 2880, 1450. —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.20 (t, 3H), 1.28 (d, 3H), 1.50–1.90 (m, 2H), 1.90–2.30 (m, 1H), 2.38 (s, 2H), 2.40–2.90 (m, 1H), 3.25–3.95 (m, 1H), 4.03 (t, 1H), 4.79 (dq, 1H). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 335/333/331 (0.2/0.5/0.4,  $M^+$  — Cl), 291/289/287 (0.2/0.5/0.4), 255/253/251 (0.4/0.8/0.8), 167/165/163 (0.3/0.6/1), 73 (100).

**(1-Ethoxyethyl)-(2,3,5,6-tetramethylen-7-norbornyl)-ether (27)**: 3.4 g (9.0 mmol) **26** und 500 mg (1.9 mmol) [18]Krone-6 werden in 15 ml trockenem THF gelöst. Bei  $0^\circ C$  wird mit 11 g (0.20 ml) staubfein gemahlenem KOH versetzt, 1 h bei  $0^\circ C$  und weitere 48 h bei Raumtemp. gerührt, dann in Eiswasser gegeben und dreimal mit Ether ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden mit Wasser und  $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Chromatographische Filtration durch Florisil mit Ether/Pentan (1:4) liefert nach Entfernen des Lösungsmittels 2.0 g (96%) **27** als gelbliches Öl. — IR (Film): 3080  $cm^{-1}$ , 2990, 2940, 2900, 1140, 1090, 1070, 885. —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.16 (t, 3H), 1.29 (d, 3H), 3.22–3.88 (m, 2H), 3.37 (d, 2H), 3.96 (t, 1H), 4.75 (q, 1H), 4.95 (s, 2H), 5.01 (s, 2H), 5.22 (s, 2H), 5.36 (s, 2H). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 232 (0.5,  $M^+$ ), 188 (4), 73 (98), 45 (100,  $CH_2=OCH_3^+$ ).

**2,3,5,6-Tetramethylen-7-norbornanol (28)**: 2.0 g (8.6 mmol) **27** werden zusammen mit 2 mg *p*-Toluolsulfonsäure in 15 ml trockenem Methanol gelöst. Es wird 20 min bei Raumtemp. gerührt, mit etwas  $K_2CO_3$  versetzt und nach weiteren 5 min abfiltriert. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der Rückstand mit Methyl-*tert*-butyl-ether aufgenommen und die Lösung durch Florisil filtriert. Nach Abddestillieren des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 1.37 g (99%) **28** in Form von Kristallen, die aus Methyl-*tert*-butyl-ether/Pentan umkristallisiert werden. — IR ( $CCl_4$ ): 3580  $cm^{-1}$ , 3090, 2995, 1080, 890. —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.66 (s, 1H), 3.28 (d, 2H), 4.02 (t, 1H), 4.93 (s, 2H), 5.11 (s, 2H), 5.21 (s, 2H), 5.43 (s, 2H). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 160 (10,  $M^+$ ), 159 (4), 132 (94), 131 (42), 128 (20), 117 (100).

**2,3,5,6-Tetramethylen-7-norbornanon (1)**: In einem 20-ml-Zweihalskolben, bestückt mit Blasenähler und Tropftrichter, werden unter Argon 0.11 ml (1.1 mmol) Oxalylchlorid in 2 ml trockenem Dichlormethan gelöst. Nach Abkühlen auf  $-70^\circ C$  wird langsam unter gutem Rühren eine Lösung von 0.17 ml (2.2 mmol) DMSO in 2 ml trockenem Dichlormethan zugegeben. Die Temperatur im Gefäß soll dabei  $-50^\circ C$  nicht überschreiten. Nach der Zugabe wird 2 min gerührt, mit 140 mg (0.78 mmol) **28**, gelöst in 1 ml trockenem

Dichlormethan, versetzt und 1 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$  weitergerührt. Dann setzt man 1 ml (7 mmol) trockenes Triethylamin zu, rührt weitere 15 min bei  $-78^{\circ}\text{C}$  und läßt auf Raumtemp. erwärmen. Durch Zugabe von 10 ml Wasser wird das ausgefallene Ammoniumchlorid gelöst. Die organische Phase wird zweimal mit verd. HCl und zweimal mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung ausgeschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach chromatographischer Filtration durch Florisil mit Methyl-*tert*-butyl-ether wird eingeeengt und mit Methyl-*tert*-butyl-ether/Pentan (1:3) an einer chemisch gebundenen Diolphase [Säule: Lichrosorb Diol 5  $\mu$  (Fa. Merck), Länge 28 cm,  $\varnothing$  20 mm, Flow 13 ml/min, Retentionszeit 6.50 min] chromatographiert. Die resultierende Lösung wird auf ca. 20 mg/ml eingeeengt und ist in dieser Form bei Lichtausschluß bei Temperaturen  $< -20^{\circ}\text{C}$  bedingt haltbar, wenn silanisierte Glasgefäße verwendet werden. Ausb. 130 mg (94%) weißer polymerisierender Feststoff. — IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3090  $\text{cm}^{-1}$ , 3020, 2990, 1795, 890. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 3.47$  (s, 2H), 5.09 (s, 4H), 5.42 (s, 4H). — UV (Pentan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 280 nm (3500, sh), 256 (9000), 212 (7100), 205 (7400). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 130 (100,  $\text{M}^+ - \text{CO}$ ), 129 (50), 128 (60), 115 (60).

## CAS-Registry-Nummern

1: 106710-59-2 / 3: 88017-87-2 / 4: 136846-70-3 / 5: 1610-51-1 / 6: 136846-71-4 / 7: 109483-62-7 / 11: 136846-72-5 / 12: 37343-83-2 / 15: 51510-23-7 / 16: 82614-21-9 / 17: 82614-22-0 / 18: 82614-23-1 / 19: 82614-18-4 / 20: 120663-18-5 / 21: 136846-82-7 / 22: 136846-74-7 / 22 (E =  $\text{CH}_2\text{OH}$ ): 136846-73-6 / 22 (E =  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ): 136846-81-6 / 23: 136846-75-8 / 24: 136846-76-9 / 25: 136846-77-0 / 26: 136846-78-1 / 27: 136846-79-2 / 28: 136846-80-5 / Ethylvinylether: 109-92-2

- <sup>1)</sup> 2. Mitteilung: W. R. Roth, B. R. Scholz, *Chem. Ber.* **115** (1982) 1197.  
<sup>2)</sup> M. Rossi, K. D. King, D. M. Golden, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 1223.  
<sup>3)</sup> Ch. Rüchard, H.-D. Beckhaus, *Top. Curr. Chem.* **130** (1986) 1.  
<sup>4)</sup> S. W. Benson, *J. Chem. Phys.* **34** (1961) 521.  
<sup>5)</sup> W. v. E. Doering, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **78** (1981) 5279.

W. R. Roth, R. Langer, T. Ebbrecht, A. Beitat, H.-W. Lennartz

- <sup>6)</sup> P. Dowd, M. Chow, *Tetrahedron* **38** (1982) 799.  
<sup>7)</sup> W. R. Roth, R. Langer, M. Bartmann, B. Stevermann, G. Meier, H. P. Reisenauer, R. Sustmann, W. Müller, *Angew. Chem.* **99** (1987) 271; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 256.  
<sup>8)</sup> W. R. Roth, Th. Ebbrecht, A. Beitat, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1357.  
<sup>9)</sup> St. N. Deming, St. L. Morgan, *Anal. Chem.* **45** (1973) 278 (A).  
<sup>10)</sup> P. J. Robinson, K. A. Holbrook, *Unimolecular Reactions*, Wiley-Interscience, London 1972, S. 164.  
<sup>11)</sup> Aus den  $|D|$ -Werten des Diradikals mit  $r = (10^{-24}/(|D|/hc)^{1/2})$  berechnet<sup>12)</sup>.  
<sup>12)</sup> J. Zuclich, *J. Chem. Phys.* **52** (1970) 3592.  
<sup>13)</sup> S. W. Benson, *Formation of Chemical Kinetics*, McGraw-Hill, New York 1960.  
<sup>14)</sup> J. Wirtz, E. Hasler, E. Gassmann, *Helv. Chim. Acta* **68** (1985) 777.  
<sup>15)</sup> K. Jelich, *Dissertation*, Universität Bochum, 1980.  
<sup>16)</sup> Für eine genaue kinetische Ableitung s. Lit.<sup>1)</sup>.  
<sup>17)</sup> W. T. Borden, D. A. Hrovat, Ping Du, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 8086.  
<sup>18)</sup> H. G. Korth, H. Till, R. Sustmann, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4483.  
<sup>19)</sup> D. F. McMillen, D. M. Golden, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **33** (1982) 493.  
<sup>20)</sup> W. R. Roth, H.-W. Lennartz, *Chem. Ber.* **113** (1980) 1806.  
<sup>21)</sup> N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 3127.  
<sup>22)</sup> R. Boese, D. Bläser, *Angew. Chem.* **100** (1988) 293; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 304.  
<sup>23)</sup> W. H. Mills, I. G. Nixon, *J. Chem. Soc.* **132** (1930) 2510.  
<sup>24)</sup> W. R. Roth, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **31** (1983) 964.  
<sup>25)</sup> R. A. Schmidt, *Dissertation*, Universität Bochum, 1983.  
<sup>26)</sup> E. Tschuikow-Roux, *Physics of Fluids* **8** (1965) 821.  
<sup>27)</sup> R. Huisgen, *Angew. Chem.* **82** (1970) 783; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9** (1970) 751.  
<sup>28)</sup> W. R. Roth, B. P. Scholz, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3741.  
<sup>29)</sup> K. Denbigh, *The Principles of Chemical Equilibrium*, 4th Ed., Cambridge University Press, Cambridge 1981.  
<sup>30)</sup> S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, 2nd Ed., J. Wiley u. Sons, New York 1976. Da Inkremente für **3** nur teilweise zur Verfügung stehen, wurde die starre Struktur mit folgenden Gruppen simuliert:  $2 \times \text{C}_B-(\text{H})$ ,  $4 \times \text{C}_B-(\text{C}_d)$ ,  $4 \times \text{C}_d-(\text{H})_2$ .  
<sup>31)</sup> J. K. Stille, R. Dovakaruni, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 3474.  
<sup>32)</sup> W. R. Roth, H.-W. Lennartz, W. v. E. Doering, W. R. Dolbier, jr., J. C. Schmidhauser, *J. Am. Chem. Soc.*, **110** (1988) 1883.  
<sup>33)</sup> O. Diels, K. Alder, P. Pries, *Chem. Ber.* **62** (1929) 2081.  
<sup>34)</sup> H. Hecht, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **254** (1947) 37.

[23/88]