

- [37] D. L. Stephenson, Dissertation, Rice University, Houston, Texas 1964 [Dissertation Abstracts 25, 1584 (1964)].
 [38] R. Mayer & W. Treibs, Chem. Ber. 87, 352 (1954).
 [39] M. Dalal & S. Dutt, J. Indian chem. Soc. 9, 313 (1932) [Chem. Abstr. 27, 279 (1933)].
 [40] «High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectra Catalog» 7, Nr. 51 (Varian Associates, Palo Alto).

47. Stereochemische Aspekte der Addition von Ketenen an Cyclopentadien

von M. Rey, S. Roberts¹⁾, A. Dieffenbacher und A. S. Dreiding

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(12. I. 70)

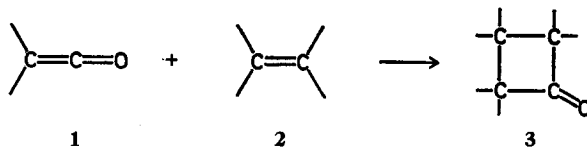
Summary. Earlier work has shown that the cyclo-addition of a ketene to a conjugated diene is always (a) 2+2, (b) polarly directed, and (c) suprafacial with respect to the diene C=C. The adducts of ketenes and cyclopentadiene are thus always 7-substituted bicyclo[3.2.0]hept-2-ene-6-ones. New evidence is presented to show that unsymmetrically substituted ketenes add to cyclopentadiene in such a manner that the *larger* substituent has a greater tendency to take up the *endo*-position in the adduct. This is interpreted to mean that a ketene participates in such reactions antarafacially. Thus the ketene approaches cyclopentadiene (a) with its functional plane perpendicular to that of the ring, (b) with the carbonyl carbon over the middle of the ring, and (c) with the larger of the two substituents oriented preferentially away from the ring (transition state **11**).

This *endo*-specificity for the larger ketene substituent is demonstrated by the indicated *endo/exo* ratios observed in the cyclo-adducts from ketenes with the following substituent pairs: C₆H₅/H = >95/<5, CH₃/H = 98/2, Cl/H = 97/3, CH₃O/H = >95/<5, C₆H₅/Cl = >95/<5, C₆H₅/CH₃ = >95/<5, CH₃/Cl = 80/20, CH₃/CH=CH₂ = ~65/35, C₂H₅/CH₃ = ~60/40, n-C₃H₇/CH₃ = ~60/40, CH₃/Br = 56/44.

These ratios enable a list to be compiled indicating the *endo*-specificity of the ketene substituents. The order closely parallels the space filling capacity as derived by other methods.

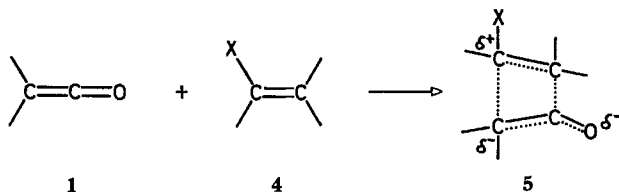
The establishment of such ratios required reliable configurational assignments at carbon 7. These were derived by five methods based upon the following effects: (1) Both H-C7 and CH₃-C7 cause nmr. signals at higher field in *endo*-position (compared with *exo*). (2) The CH₃-C7 group in *exo*-position gives rise to a nuclear *Overhauser* effect with the vicinal H-C1, and in one case also with the *trans*-annular H-C5. (3) The nmr.-coupling constants of H-C7-*exo* (observed at H-C7) with H-C1 is always larger than of H-C7-*endo*. (4) The coupling constant of H-C7-*exo* with H-C6 (known to be *exo*-) of the LiAlH₄ reduction products of the cyclo-adducts (observed at H-C6) is always larger than that of H-C7-*endo*. (5) The nmr. signals of most protons in the cyclo-adducts are at higher field in benzene than in chloroform solution; this "benzene shift" is larger for H-C7 or for CH₃-C7 when in *exo*- than when in *endo*-position.

Ketene (1) reagieren mit Olefinen (2) gewöhnlich unter Bildung von Cyclobutanonen (3) [1] [2]. Die kinetischen Parameter und Lösungsmittelleffekte zeigen [3], dass es sich

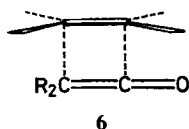


¹⁾ British Science Research Council Postdoctoral Fellow, 1969.

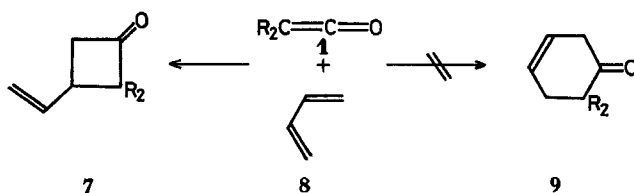
dabei um eine Mehrzentren-Cycloaddition handelt. Zur Erklärung der Beschleunigung und der sehr wirksamen *konstitutionellen* Spezifität bei Olefinen mit Donator-Substituenten (**4**) nimmt man einen polaren Übergangszustand (**5**) an [3]. Sorgfältige



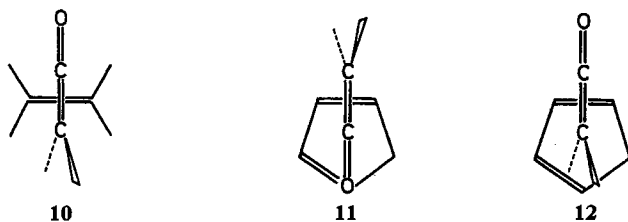
Analysen der Cycloaddukte weisen auf eine ebenfalls sehr wirksame *Stereospezifität* im Sinne einer *syn*- (= suprafacialen) Addition an das Olefin (**6**) [4] [5] hin. Besonders



interessant, und bis vor kurzem immer wieder zu Widersprüchen Anlass gebend, ist die offenbar stark bevorzugte (2 + 2)-Cycloaddition (**7**) auch in Fällen (**8**) wo eine (2 + 4)-Reaktionsweise (**9**) durchaus möglich wäre [2] [6].

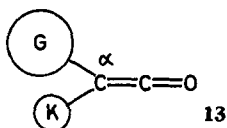


Diese Beobachtungen, zusammen mit den stereoelektronischen Symmetrieregeln [7], ergeben, dass Ketene in ihren Cycloadditionen bevorzugt die Rolle eines antarafacial-, und Ketenophile diejenige eines suprafacial-reagierenden Partners spielen [8], d. h. dass die beiden Edukte sich einander mit gekreuzten Bindungsachsen in einer Richtung senkrecht zur Ebene des Ketenophils und parallel zu derjenigen des Ketens nähern. Für spannungstheoretische Überlegungen darf hier bei diesen exergonischen Reaktionen ein eduktähnlicher Übergangszustand, wie z. B. **10**, angewendet werden.

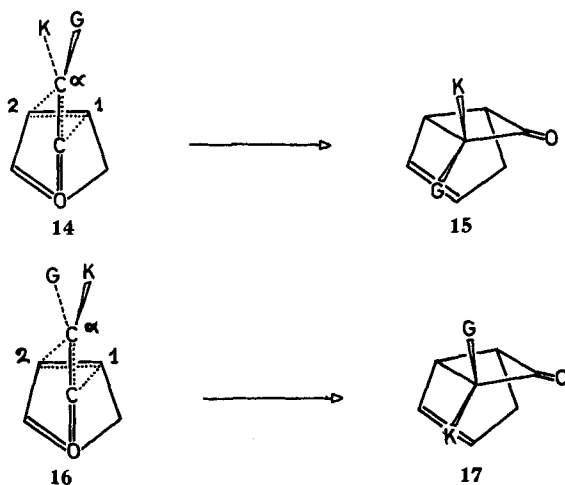


Im Falle der Vereinigung irgend eines Ketens mit einem *cisoiden* Dien, wie z. B. Cyclopentadien, gibt es die zwei möglichen Übergangszustände **11** und **12**, von denen

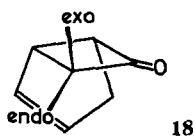
11 schon allein vom Standpunkt der abstossenden Teilspannungen bevorzugt sein dürfte. Eine Konsequenz dieser Betrachtungsweise ist, dass ungleich substituierte Ketene (13) in *zwei* Übergangszustände (14 und 16) eintreten können, welche zu



stereoisomeren Produkten (15 und 17) führen, da sich (aus Polarisationsgründen, siehe oben) C1 des Cyclopentadiens immer mit dem Carbonylkohlenstoff und C2 mit C α des Ketens verbindet (punktirierte Linien). Besteht nun ein wesentlicher Unter-



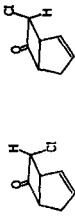

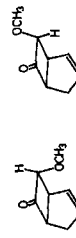
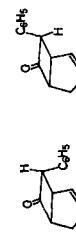



schied in der Raumbeanspruchung der zwei Ketensubstituenten (G = grösserer (sperrigerer) und K = kleinerer Substituent), dann dürfte die Anordnung 14 spannungsmässig bevorteilt sein und der sperrigere Substituent (G) in entsprechendem Ausmasse mehr in die *endo*-Stellung (siehe 18) des Produktes 15 zu liegen kommen.



In einem anderen Zusammenhang [9] haben wir uns mit der Addition von verschieden substituierten Ketenen an Cyclopentadien befasst. Dabei ist uns aufgefallen, dass der «grössere» Substituent tatsächlich die *endo*-Lage im Cycloaddukt bevorzugt. Unsere Resultate sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Alle Ketene wurden *in situ* aus den entsprechenden Säurechloriden mit Triäthylamin hergestellt. Da ein paar Aldoketen-Addukte (31) unter dem Einfluss von Triäthylamin eine *endo-exo*-Isomerisierung erlitten [19], führten wir solche Reaktionen (ausgenommen mit Propionylchlorid) in Gegenwart eines Überschusses von Säure-

Tabelle 1. Bedingungen und Produkte der Ketten-Cyclopentadien-Additionen. Verhältnis der 7-exo- und 7-endo-Isomeren

Säurechlorid	Mol N(Et) ₃ / Mol Säure- chlorid	Lösungs- mittel	Tempera- tur	Zeit	Produkte	Isomeren- verhältnis	Aus- beute an ge- reinig- tem Produkt ^{b)} %	Litera- tur zur Syn- these- methode d. Isome- renver- hältnisses	Analysen- methode zur Be- stimmung d. Isome- renver- hältnisses
						A : B			
ClCH ₂ COCl	0,84	Hexan	20° exotherm	3 Std.		> 97 : < 3	29	[9] [10] [11]	NMR. ^{e)} / GC.
CH ₃ CH ₂ COCl	1,00	Petroläther	Rückfluss	2,5 Std.		98 : 2	20	[12] [13]	NMR. ^{e)} / GC.
CH ₃ O-CH ₂ COCl	0,85	Hexan	20°	2 Std.		> 95 : < 5 ^{a)}	9	-	NMR. ^{e)} / GC.
C ₆ H ₅ CH ₂ COCl	0,83	Chloroform	20° exotherm	16 Std.		> 95 : < 5 ^{a)}	26	-	NMR. ^{e)} / GC.
Cl-CHCOCl	1,05	Hexan	20° exotherm	3 Std.		80 : 20	67	[14]	NMR. ^{e)} / GC.
Br-CHCOBr	1,05	Hexan	20° exotherm	3 Std.		56 : 44	63	[15]	NMR. ^{e)} / GC.
CH ₃ -CHCOBr	1,05	Chloroform	20°	16 Std.		~ 60 : 40	72	-	NMR. ^{e)} / GC.

CH_3 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COCl})$	1.05	Chloroform	20°	16 Std.			~60:40	77	-	NMR. ^{e)} f)
CH_3 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{COCl})$	1.05	Chloroform	20°	16 Std.			~65:35	78	[16]	NMR. ^{e)} f)
CH_3 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{COCl})$	1.05	Chloroform	20°	16 Std.			>95: <5 ^{a)}	81	-	NMR. ^{e)}
Cl $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{COCl})$	1.09	Benzol	Rückfluss	1 Std.			>95: <5 ^{a)}	86	[17]	NMR. ^{e)}
CH_3 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{COCl})$	1.05	Chloroform	20°	16 Std.			-	77	[18]	-

a) In diesen Fällen kann es sich unter Umständen um nur *ein* Isomeres handeln. Das angegebene Isomerenverhältnis soll lediglich die Fehlergrenze der NMR.-Analyse zum Ausdruck bringen.

b) Auch in den Reaktionen mit schlechten Ausbeuten (Aldoketen-Additionen) wurde nicht versucht, die Methode zu verbessern. Die an den gereinigten Produkten bestimmten Isomerenverhältnisse werden jedoch dadurch nicht in Frage gestellt, da die uns ebenfalls bekannten anderen Isomeren keine grössere Instabilität aufweisen und da, wenn möglich, eine chromatographische Kontrolle an den Rohprodukten ausgeführt wurde.

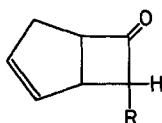
c) Das gesamte NMR.-Spektrum gibt den Eindruck einer reinen Substanz.

d) Die Gegenwart des zweiten Isomeren im Ausmass von mehr als 5% im Gemisch kann nach dem NMR.-Spektrum ausgeschlossen werden, da dieses durch mindestens *ein* unverdecktes Signal (H-C7-Triplett oder CH₃-7-Dublett) in wenigstens einem Lösungsmittel nachweisbar wäre.

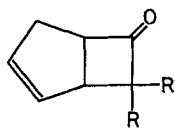
e) Gemessen an den CH₃-C7-Singletten.

f) Im GC. nur eine Bande beobachtet.

chlorid aus. Gelegentlich fanden wir bei Ketoketen-Addukten (**32**) eine unterschiedliche Bestandfähigkeit der beiden (*exo*- und *endo*-) Isomeren. Die Berücksichtigung dieses Faktors mag dafür verantwortlich sein, dass unsere Resultate nicht immer genau mit denjenigen in der Literatur übereinstimmen.



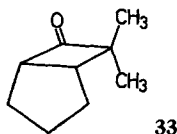
31



32

Die Produkte der Cycloaddition wurden zunächst als Isomerengemische roh destilliert und dann mit Hilfe der Gas-Chromatographie und/oder NMR.-Spektroskopie (siehe unten) auf ihre (*endo*:*exo*)-Zusammensetzung analysiert. Die hier behandelten Addukte fallen (mit einer Ausnahme, **29**) in zwei Klassen: solche mit einem Wasserstoff (**19** bis **22**) und solche mit einer Methylgruppe (**20**, **23** bis **28**) am C7. Für die meisten Cycloaddukte (**20** bis **27**) waren uns beide Isomeren (**A** und **B**) bekannt; sie liessen sich im NMR.-Spektrum jeweils auch in Gemischen nebeneinander beobachten, da die Signale sowohl von H-C7 als auch von CH₃-C7 in *exo*- und in *endo*-Lage genügend unterschiedliche chemische Verschiebungen aufwiesen (siehe Tabelle 2). Von den Cycloaddukten **19** und **29** konnten wir nur ein Isomeres erhalten; in diesen beiden NMR.-Spektren waren keine weiteren Signale bemerkbar.

Wir widmen nun unsere Aufmerksamkeit der Zuordnung einer *exo*- oder *endo*-Konfiguration am C7 (siehe **18**) für die Isomeren **A** und **B** der Cycloaddukte zwischen Cyclopentadien und ungleich substituierten Ketenen. Unsere Argumente beziehen sich auf die chemischen Verschiebungen (δ -Werte in CDCl₃ oder CCl₄), Kopplungen (*J*-Werte) und Lösungsmittelleffekte (Δ_B) der NMR.-Signale, welche wir bis hierher nur benützt haben, um diese Isomeren auseinander zu halten und ihre Mengen in Gemischen abzuschätzen.



33

Zunächst besprechen wir den ansehnlichen δ -Wertunterschied der zwei Methylsignale (1,28 und 0,94) des Adduktes **30**. Von den beiden zeigt nur das 1,28-Signal einen «Nuclear-Overhauser-Effekt» (NOE., 10%) mit dem vicinalen H-C1; es gehört somit zur *exo*-Methylgruppe. Vor kurzem haben *Brady, Hoff, Roe & Parry* [13] diesen δ -Wertunterschied der magnetischen Anisotropie der Doppelbindung in **30** zugeschrieben und, auf Grund der Lage im abschirmenden Konus [14] [15], das Hochfeldsignal der *endo*-Methylgruppe zugeordnet. Dieser Effekt kann nicht massgebend sein, da eine Aushydrierung der Doppelbindung, wie in **33**, die δ -Werte der beiden Methylsignale (1,18 und 0,88) nur wenig verändert, ja sogar einen minim stärkeren Einfluss auf die *exo*-Methylgruppe hat.

Die Existenz dieser magnetischen Anisotropie der Doppelbindung wurde von *Brady & Holifield* [14] [15] aus Bromierungsresultaten mit den 7-Chlor- (**23**) und den

Tabelle 2. Chemische Verschiebungen der NMR.-Signale von H-C7 und CH₃-C7 in CDCl₃ (oder CCl₄) und in Benzol bei 7-substituierten Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-onen^{a)}

1	2	3	4	5	6	7	8
Nr.	Verbindung mit Substituent am C7		Chem. Verschiebung von H-C7 oder CH ₃ -C7 in CDCl ₃ oder CCl ₄ ^{b)}		Chem. Verschiebung von H-C7 oder CH ₃ -C7 in Benzol ^{c)}		$\Delta_B = \delta_{\text{CDCl}_3 \text{ oder CCl}_4} - \delta_{\text{Benzol}}$
	<i>exo</i>	<i>endo</i>	δ	$\delta_{\text{exo}} - \delta_{\text{endo}}$	δ	$\delta_{\text{exo}} - \delta_{\text{endo}}$	
19A	H	Cl	5,09		4,63		0,46
20B	CH ₃	H	1,26		1,03		0,23
20A	H	CH ₃	0,99	0,27	0,85	0,18	0,14
21A	H	OCH ₃	4,67		4,12		0,55
21B	OCH ₃	H	~4,00	0,67	3,79	0,33	0,21
22A	H	C ₆ H ₅	4,73		4,30		0,43
22B	C ₆ H ₅	H	~4,00	0,73	3,86	0,44	0,14
23B	CH ₃	Cl	1,75		1,40		0,35
23A	Cl	CH ₃	1,40	0,35	1,28	0,12	0,12
24B	CH ₃	Br	1,95		1,55		0,40
24A	Br	CH ₃	1,63	0,32	1,42	0,13	0,21
25A	CH ₃	C ₂ H ₅	1,25		1,08		0,17
25B	C ₂ H ₅	CH ₃	0,90	0,35	0,85	0,23	0,05
26A	CH ₃	<i>n</i> -C ₃ H ₇	1,26		1,09		0,17
26B	<i>n</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	0,91	0,35	0,89	0,20	0,02
27B	CH ₃	CH=CH ₂	1,42		1,19		0,23
27A	CH=CH ₂	CH ₃	1,09	0,33	1,02	0,17	0,07
28A	CH ₃	C ₆ H ₅	1,62		1,39		0,23
30	CH ₃	CH ₃	1,28		1,05		0,23
		CH ₃	0,94	0,34	0,87	0,18	0,07
33	CH ₃	CH ₃	1,18		1,01		0,17
		CH ₃	0,88	0,30	0,78	0,23	0,10

a) Im Gegensatz zu Tabelle 1 sind in dieser Tabelle die Isomeren Verbindungen **A** und **B** jeweils nach der Höhe des «Benzoleffektes» (Δ_B), beobachtet an H-C7 und CH₃-C7, geordnet.

b) Einige Verbindungen wurden sowohl in CDCl₃- wie auch in CCl₄-Lösung gemessen; dieser Lösungsmittelleffekt war immer klein; nur in wenigen extremen Fällen erreichte er 20% des Benzoleffektes. Die hier angegebenen Werte können noch aus anderen Gründen (Konzentration, Reinheit) um einige Hundertstel ppm variieren; die Δ_B -Werte bleiben aber kaum beeinflusst.

c) Die drei Phenyl-substituierten Ketone (**22A**, **22B** und **28A**) wurden in C₆D₆ Lösung gemessen.

7-Brom-7-methyl-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on- (**24**) -Isomeren abgeleitet: Die jeweils nur bei einem Isomeren der beiden Strukturtypen **23** und **24** durch Bromierung der Doppelbindung bewirkte Entschirmung der Methylgruppen [14] [15] ist offenbar nicht der Eliminierung der magnetischen Anisotropie der π -Elektronen, sondern einem

Effekt der dazugekommenen Bromatome zuzuschreiben²⁾. Die Ableitung der Konfigurationszuordnung [14] [15] für die beiden Isomerenpaare **23** und **24** ist somit in Frage gestellt.

Eines der beiden präparativ gas-chromatographisch von einander getrennten 7-Chlor-7-methyl-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on-Isomeren (**23**) [14], nämlich dasjenige mit $\delta_{\text{Methyl}} = 1,75$, zeigt einen NOE. der Methylgruppe mit H-C1 (7%) und auch mit H-C5 (5%). Diesem Isomeren wird deshalb die Methyl-*exo*-Konfiguration (**23B**) zugeordnet. Das andere Isomere ($\delta_{\text{Methyl}} = 1,50$) weist keinen NOE. auf und hat also die Konfiguration **23A**. Die NMR.-spektroskopische Analogie der beiden durch Destillation getrennten 7-Brom-7-methyl-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-3-on-Isomeren (**24**) [15] lässt uns die Methyl-*exo*-Konfiguration (**24B**) des Isomeren mit $\delta_{\text{Methyl}} = 1,95$ und die *endo*-Konfiguration (**24A**) desjenigen mit $\delta_{\text{Methyl}} = 1,63$ vermuten.

Die Reaktion von Methyl-phenyl-keten mit Cyclopentadien gab nur *ein* isomeres Cycloaddukt³⁾. Die Methyl-*exo*-Konfiguration (**28A**) ergab sich aus einem NOE. der Methylgruppe mit H-C1 (13%).

Zur Zuordnung der Konfiguration von Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on-Derivaten mit einem Wasserstoff an C7 haben wir die Kopplungskonstanten mit dem vicinalen H-C1 verwendet: Die Resultate für 7-Methoxy- (**27**), 7-Phenyl- (**22**) und 7-Chlorbicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**19**) sind in der zweitletzten Kolonne der Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3. Kopplungskonstanten von H-C7 in 7-monosubstituierten Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on-Derivaten

Verbindung			δ -Wert von H-C7 (in Benzol) ^{a)}	$J_{\text{H-C7, H-C1}}$	$J_{\text{H-C7, H-C5}}$
Nr.	Gruppe <i>exo</i>	Gruppe <i>endo</i>			
21A	H	OCH ₃	4,12	8,5	3,0
21B	OCH ₃	H	3,79	2,5	2,5
22A	H	C ₆ H ₅	4,30	7,0	4,0
22B	C ₆ H ₅	H	3,86	3,1	3,1
19	H	Cl	4,63	8,0	2,9

^{a)} Diese Spektren wurden in Benzollösung untersucht, da H-C7 der *exo*-substituierten Verbindungen (**21B** und **22B**) in CDCl₃-Lösung von einem anderen Signal verdeckt war.

Die H-C7, H-C1-Kopplungskonstanten scheinen in zwei Bereichen, nämlich 7,0 bis 8,5 und 2,5 bis 3,1 Hz, aufzutreten. Genauer NMR.-Analysen lassen die Verallgemeinerung [22] zu, dass in Cyclobutenderivaten die vicinale Kopplung von *cis*-Wasserstoffatomen grösser ist als diejenige von *trans*-Wasserstoffatomen. Auf dieser Basis ordnen wir den Verbindungen mit den grösseren Kopplungskonstante (**21**, $\delta_{\text{H-C7}} = 4,12$) und (**22**, $\delta_{\text{H-C7}} = 4,30$) die *endo*-Konfigurationen (**21A** und **22A**) und denjenigen mit den kleineren Kopplungskonstanten (**21**, $\delta_{\text{H-C7}} = 3,79$) und **22**, $\delta_{\text{H-C7}} = 3,86$) die *exo*-Konfigurationen (**21B** und **22B**) zu. Die Schlussfolgerung ist wohl erlaubt,

²⁾ Diese und ähnliche Aspekte werden in einem anderen Zusammenhang genauer diskutiert [20] [21].

³⁾ Im NMR.-Spektrum war ein kleines Singlett bei $\delta = 1,26$ ppm sichtbar. Es ist möglich, dass dieses der Methylgruppe (*endo*) des anderen Isomeren ($\sim 5\%$) zuzuschreiben ist.

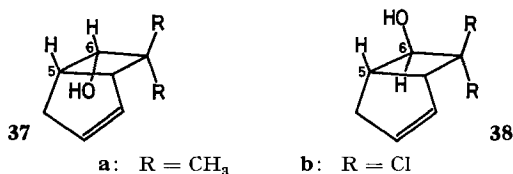
dass es sich beim 7-Chlorderivat (**19**, $J_{\text{H-C7, H-Cl}} = 8,0$), von dem wir bis jetzt nur ein Isomeres erhalten haben, um die *endo*-Konfiguration handelt⁴⁾. Dieses Isomere (**19**) ist identisch mit dem Produkt der milden Zinkreduktion von 7,7-Dichlor-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**35**) [9], für das die *endo*-Konfiguration auf einer anderen Basis [19] abgeleitet wurde. Die von *Brady* und Mitarbeitern [13] getroffene Zuordnung ist somit bestätigt.

Die Cycloaddition von Methylketen an Cyclopentadien lieferte nur eines der beiden möglichen Isomeren von 7-Methyl-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**20**) [12]. In seinem NMR.-Spektrum ist das Signal von H-C7 durch das anderer Wasserstoffatome verdeckt. Zur Ableitung der Konfiguration von H-C7 bedienten wir uns deshalb einer indirekten Methode, aber ebenfalls über Kopplungskonstanten: Die 6-Carbonyl-



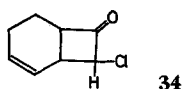
gruppe von **20** wurde mit $\text{LiAlH}(t\text{-BuO})_3$ zu einem 6-Alkohol reduziert, welcher ausschliesslich aus *einem* Isomeren (**36**) bestand. Diesem Alkohol wird mit den folgenden Überlegungen die OH-*endo*-Konfiguration zugeteilt.

Das NMR.-Signal ($\delta = 4,28$) des Carbinolwasserstoffes H-C6 ist in zwei Dublette ($J = 6,8$ und $7,8$ Hz) aufgespalten, d.h. die Kopplungskonstanten mit seinen beiden Nachbarwasserstoffatomen (H-C5 und H-C7) sind fast gleich und für Cyclobutanwasserstoffatome eher gross. Wir kennen die Kopplungskonstanten $J_{\text{H-C5, H-C6}}$ in zwei Isomerenpaaren dieser Strukturserie mit H-C5/H-C6 in *cis*- und in *trans*-Konfiguration, nämlich *endo*- und *exo*-7,7-Dimethyl-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-ol (**37a** und **38a**) mit $\delta_{\text{H-C5}} = 3,74$ und $3,40$ ppm und mit $J_{\text{H-C5, H-C6}} = 7,0$ und $3,5$ [21], sowie *endo*- und *exo*-7,7-Dichlor-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-ol (**37b**) und **38b** mit $\delta = 4,47$ und $4,18$ ppm und mit $J_{\text{H-C5, H-C6}} = 7,2$ und ~ 5 Hz [11] [23]. In beiden Isomerenpaaren ist die grös-



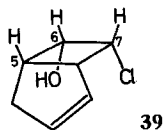
sere Kopplungskonstante der H-C5/H-C6-*cis*-Konfiguration [22], d.h. jeweils dem OH-*endo*-Isomeren (**37a** und **37b**) zuzuschreiben. Die beiden für H-C6 in **36** beobachteten Kopplungskonstanten (6,8 und 7,8) fallen ebenfalls in diesen J_{cis} -Bereich, und da die eine davon (6,8 oder 7,8) zu H-C5-H-C6 gehört, muss man die OH-*endo*-Konfigura-

⁴⁾ Diese Schlussfolgerung wird bekräftigt durch die Kopplungskonstanten ($J_{\text{H-C8, HC-1}} = 9,1$ und $4,5$ Hz) der beiden isomeren 8-Chlor-bicyclo[4.2.0]oct-2-en-7-one (**34**) [19].



tion für **36** akzeptieren. Die andere Kopplungskonstante (7,8 oder 6,8) von H-C6 gehört dann zu H-C6, H-C7, woraus sich für diese zwei Wasserstoffatome ebenfalls die *cis*-Konfiguration, und somit für die Methylgruppe in **36** die *endo*-Lage ergibt.

Diese *endo*-Zuordnung der Hydroxylgruppe in **36** ist in Übereinstimmung mit der schon früher erwähnten [24] *endo*-Spezifität der LiAlH_4 -Reduktion von Bicyclo-[3.2.0]heptanon. Das für unsere Reduktion von **20A** gewählte $\text{LiAlH}(\textit{t}\text{-BuO})_3$ soll diese Spezifität noch erhöhen [25], ein Effekt, den wir auch bei den Reduktionen von **30** beobachtet haben [19].



39

Das soeben beschriebene Verfahren lässt sich auch zur Bestätigung der *endo*-Konfiguration des Monochlorketen-Cycloadduktes **19A** heranziehen: Sein LiAlH_4 -Reduktionsprodukt **39** [19] zeigt ein NMR.-Signal des Carbinolwasserstoffes H-C6 mit zwei grossen Dublett-Kopplungskonstanten (beide etwa 6,6 Hz), was auf die H-C5/H-C6/H-C7 = *cis, cis*-Konfiguration hindeutet.

Da die Konfiguration am C7 der Isomerenpaare **20**, **21**, **22**, **23** und **24**, sowie auch von **19**, nunmehr als gesichert gelten kann, befassen wir uns mit dem Effekt des Lösungsmittelwechsels (CDCl_3 oder $\text{CCl}_4 \rightarrow \text{Benzol}$) auf die NMR.-Signale von Wasserstoffatomen oder Methylgruppen am C7 (H-C7 oder $\text{CH}_3\text{-C7}$). Dieser «Benzoleffekt» (= Δ_B) ist eine Verschiebung des δ -Wertes aller nicht allzu grossen, auf der ungehinderten Seite des Cyclobutanonringes liegenden Substituenten nach höherem Feld. Für H-C1 und H-C5 z. B. ist er in den hier beschriebenen Verbindungen immer im Bereich von 0,25 bis 0,7 ppm. Die letzte Kolonne in Tabelle 2 zeigt für H-C7 in *exo*-Stellung einen Δ_B -Wert von 0,43 bis 0,55 ppm (**19**, **21A**, **22A**), und in *endo*-Stellung einen solchen von 0,14 bis 0,21 ppm (**21B**, **22B**). Für $\text{CH}_3\text{-C7-}exo$ ist $\Delta_B = 0,23$ bis 0,40 ppm (**20B**, **23B**, **24B**), für $\text{CH}_3\text{-C7-}endo$ jedoch 0,14 bis 0,22 ppm (**20A**, **23A**, **24A**). Der «Benzoleffekt» ist also in jedem Fall grösser für den *exo*-gelegenen Substituenten am C7. Diese Spezifität steht im Einklang mit den vorgeschlagenen Erklärungen des «Benzoleffektes» in starren Carbonylverbindungen [26].

Der «Benzoleffekt» ist auch verschieden für die zwei geminalen Methylgruppen in **30** und **33** und bestätigt durch die Richtung seines Unterschiedes die oben auf anderem Wege abgeleitete Zuordnung der NMR.-Signale zu den *exo*-, bzw. *endo*-Methylgruppen. Wir benützen nun diesen «Benzoleffekt»-Unterschied zur Bestimmung der Konfiguration von vier weiteren Isomerenpaaren (**25**, **26**, **27** und **28**) mit einer Methylgruppe am C7. Eine Isomerengruppe hat $\Delta_B(\text{CH}_3) = 0,17$ bis 0,23 ppm und die andere 0,02 bis 0,07 ppm. Die erstere ist somit diejenige mit der *exo*-Methylgruppe (**25A**, **26A**, **27A** und **28A**).

Ein Vergleich der in Tabelle 2 aufgeführten δ -Werte für die Substituenten am C7 ergibt, dass sie in *endo*-Lage durchwegs stärker abgeschirmt sind als in *exo*-Lage. Der Unterschied ($\delta_{exo} - \delta_{endo}$) ist ausgeprägter in CDCl_3 - oder CCl_4 - als in Benzol-Lösung (vgl. Kolonnen 5 und 7). Für Wasserstoffatome ist dieser Abschirmungsunterschied etwa 0,7 und für die Methylgruppen 0,25–0,35 ppm (in CDCl_3 oder CCl_4 , siehe Kolonne 5). Der Effekt, welcher noch genauer untersucht wird [21] (siehe auch oben),

ist wahrscheinlich einer magnetischen Anisotropie der näher beim *endo*-Substituenten liegenden Fünfringatome [27] in diesem relativ starren bicyclischen Ringsystem zuzuschreiben. Es ist möglich, dass dieser Unterschied in den chemischen Verschiebungen von *exo*- und *endo*-gelegenen Wasserstoffatomen oder Alkylgruppen ein recht verlässliches Hilfsmittel für die Zuordnung der Konfiguration von an C6 oder an C7 ungleich substituierten Bicyclo[3.2.0]-Derivaten ist.

Ein Vergleich der in Tabelle 1 aufgeführten *exo/endo*-Isomerenverhältnisse zeigt eine gewisse Regelmässigkeit, mit der sich ungleiche Ketensubstituenten bei der Reaktion mit Cyclopentadien die *endo*-Stellung im Addukt strittig machen. Die Ordnung, in absteigender *endo*-Präferenz, ist: Phenyl > *n*-Propyl = Äthyl \geq Methyl \geq Brom > Vinyl > Chlor (> Methoxyl) > Wasserstoff.

Diese Reihenfolge entspricht der Sperrigkeit dieser Gruppen, wie man sie aus *van-der-Waals*-Radien [28], Racemisierungen von Diphenylderivaten [29] und Konformationsgleichgewichten von substituierten Cyclohexanen [30] abgeleitet hat, und stützt somit den vorgeschlagenen Übergangszustand (11) für die Cycloaddition von ungleich substituierten Ketenen mit Cyclopentadien.

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und von der Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich unterstützt. Wir danken auch der Firma Sandoz AG., Basel, für eine grosszügige Forschungsbeihilfe.

Experimenteller Teil

Allgemeines. – Die Reinheit der hier beschriebenen Substanzen oder Gemische von Isomeren wurde hauptsächlich durch GC. festgestellt und durch die Klarheit der NMR.-Spektren bekräftigt. Während die Elementaranalysen der halogenhaltigen Addukte gute Werte ergaben, war dies für die anderen meistens nicht der Fall.

Die NMR.-Spektren wurden in unserem Kernresonanzlaboratorium (Leitung Prof. W.v. Philipsborn) gemessen. Für die Messung der 100-MHz-Spektren und Durchführung der NOE.-Experimente danken wir den Herren T. Winkler und K. Hermann. – Die IR.-Spektren und die Elementaranalysen stammen aus unserem Mikrolaboratorium (Leitung H. Frohofer).

NMR.-Spektren: Die Signale der NMR.-Spektren (aufgenommen mit einem Varian-A-60-, -HR-100- oder -A-100-Spektrometer sind hier in der folgenden Weise beschrieben: NMR. (Lösungsmittel): δ -Wert in ppm/Multiplizität Aufspaltung in Hertz), Anzahl der Protonen (Zuordnung). Die δ -Werte beziehen sich auf internes Tetramethylsilan ($\delta = 0$). Die Multiplizität wird durch folgende Symbole ausgedrückt: *S* = Singlett, *D* = Dublett, *T* = Triplett, *Q* = Quartett, *M* = Multiplett; *b* = breit, *g* = gespalten. Die «Nuclear-Overhauser Effect» (NOE.-)Experimente sind separat beschrieben.

Gas-Chromatographie (GC.): Die verschiedenen Methoden (GC.-A, -B, -C ...) sind in folgender Weise beschrieben: Zweck/Apparat/Detektor: Ofentemperatur, Säulenlänge \times Durchmesser, flüssige Phase auf Trägermaterial, Trägergas und Gasfluss.

GC.-A: Analytisch/Aerograph-1520-B/Hitzedraht: 122°, 1,5 m \times 3 mm, 6% Polyphenyläther-6-Ring auf Chromosorb W-AW/DMCS, He 25 ml/Min.

GC.-B: Analytisch/Aerograph-1520-B/Hitzedraht: 80°, 0,9 m \times 3 mm, 5% QF-1 auf Chromosorb W-AW/DMCS, He 25 ml/Min.

GC.-C: Präparativ/Aerograph-A-700 (Autoprep)/Hitzedraht: 190°, 6 m \times 9,5 mm, 30% Silikon-SE-30 auf Chromosorb W, He 200 ml/Min.

GC.-D: wie GC.-B, aber Ofentemperatur 92°.

GC.-E: wie GC.-A, aber Ofentemperatur 145°.

Allgemeine Beschreibung zur Herstellung der Cyclopentadien-Keten-Addukte. – Die hier beschriebenen Methoden (A, B und C) charakterisieren die drei für die Cycloaddition ver-

wendeten Verfahren. In den folgenden Experimenten wird jeweils auf die benützte Methode hingewiesen. Abweichungen werden speziell erwähnt.

Methode A: Zu einer Lösung von 100 mMol Säurechlorid und 300 mMol frisch monomerisiertem Cyclopentadien in 100 ml Hexan oder Pentan wurde unter gutem Rühren eine Lösung von 105 mMol Triäthylamin in 15 ml Hexan (oder Pentan) während ca. 40 Min. getropft. Nach weiterem zweistündigen Rühren wurde das ausgefallene Triäthylamin-hydrochlorid abgenutscht, das Filtrat über Nacht bei -10° stehengelassen, nochmals filtriert, im Rotationsverdampfer eingedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert.

Methode B: Zu einer eisgekühlten Lösung von 100 mMol Säurechlorid und 300 mMol frisch monomerisiertem Cyclopentadien in 100 ml alkoholfreiem Chloroform wurde unter Rühren eine Lösung von 105 mMol Triäthylamin in 20 ml alkoholfreiem Chloroform während 20 Min. getropft und das Gemisch über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach dem Abnutschen des ausgefallenen Triäthylamin-hydrochlorids wurde im Rotationsverdampfer eingedampft, der Rückstand zur Entfernung des restlichen Salzes in 200 ml Äther aufgenommen, filtriert, eingedampft und im Vakuum destilliert.

Methode C: Zu einer eisgekühlten Lösung von 110 mMol Säurechlorid und 300 mMol frisch monomerisiertem Cyclopentadien in 100 ml alkoholfreiem Chloroform wurde unter Rühren eine Lösung von 100 mMol Triäthylamin in 20 ml alkoholfreiem Chloroform während 20 Min. getropft und das Gemisch über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach dem Abnutschen des ausgefallenen Triäthylamin-hydrochlorids wurde im Rotationsverdampfer eingedampft und der Rückstand zur Abtrennung des restlichen Salzes in 200 ml Äther aufgenommen, filtriert und eingedampft. Zur Entfernung der polymeren Produkte wurde der Rückstand mit Benzol auf ca. 100 g Kieselgel aufgetragen, mit ca. 1 l Benzol eluiert und nach dem Eindampfen im Vakuum destilliert.

Die einzelnen Addukte

7-endo-Chlor-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**19A**). 20,0 g (177 mMol) Chloracetylchlorid, 31 g (470 mMol) Cyclopentadien und 15,0 g (149 mMol) Triäthylamin wurden in 400 ml Hexan, wie unter Methode A beschrieben, zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Das Reaktionsprodukt wurde an ca. 150 g Silicagel adsorbiert, mit Benzol eluiert und im Kugelrohr bei $105^{\circ}/5$ Torr destilliert. Ausbeute: 7,5 g (29%) reines 7-endo-Chlor-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on [9] [10] [11]. *IR.* (CCl_4): $\text{C}=\text{O}$ 1800 cm^{-1} . *NMR.* (CCl_4): 5,82/*M*, 2 Pr. (H-C2, H-C3); 5,09/*M*, 1 Pr. (H-C7); 3,87/*M*, 2 Pr. (H-C1, H-C5); 3,02–2,15/*M*, 2 Pr. (H-C4, H-C4); $\delta(\text{Hz})$. *NMR.* (Benzol): 5,56/*gS*, 2 Pr. (H-C2, H-C3); 4,63/*D* \times *D* (*J* = 8,0 & 2,9), 1 Pr. (H-C7); 3,33/*M*, 2 Pr. (H-C1, H-C5); 2,77–2,33/*D* \times *M* (*J* = 16,5), 1 Pr. (H-C4 *endo*); 2,30–1,72/*D* \times *D* \times *M* (*J* = 16,5 & 6,7), 1 Pr. (H-C4 *exo*); $\delta(\text{Hz})$.

GC.-B zeigte eine sehr kleine (<3%) Menge eines schneller wandernden Nebenproduktes, möglicherweise das 7-*exo*-Chlor-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**19B**).

7-endo-Methyl-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**20A**) [12] [13] wurde nach der Methode von Jaz & Denis [12] hergestellt und gereinigt. Ausbeute 20%. GC.-A zeigte ein Gemisch von zwei Substanzen im Verhältnis von 98:2. Das Hauptprodukt (GC. langsamer) liess sich nach dem NMR.-Spektrum des Gemisches als **20A** identifizieren. *IR.* (CCl_4): $\text{C}=\text{O}$ 1780 cm^{-1} . *NMR.* (CDCl_3): 5,77/*M*, 2 Pr. (H-C2, H-C3); 4,00–3,30/*M*, 3 Pr. (H-C1, H-C5, H-C7); 2,90–1,93/*M*, 2 Pr. (H-C4, H-C4); 0,99/*D* (*J* = 7,2) 3 Pr. (CH_3); $\delta(\text{Hz})$. *NMR.* (Benzol): 5,55/*M*, 2 Pr. (H-C2, H-C3); 3,67–3,00/*M*, 3 Pr. (H-C1, H-C5, H-C7); 2,58/*D* \times *M* (*J* = 17,3), 1 Pr. (H-C4 *endo*); 2,06/*D* \times *D* \times *M* (*J* = 17,3 & 9,3), 1 Pr. (H-C4 *exo*); 0,85/*D* (*J* = 7,2), 3 Pr. (CH_3); $\delta(\text{Hz})$.

Das nur in geringer Menge vorhandene Nebenprodukt (GC. schneller) wurde durch Vergleich der Retentionszeit (GC.-A) und des im obigen NMR.-Spektrum schwach sichtbaren Methylgruppensignals bei $\delta = 1,03/\text{D}$ (*J* = 7,3) in Benzol, mit dem uns aus einem anderen Experiment [19] bekannten 7-*exo*-Methyl-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**20B**) identifiziert.

7-endo-(**21A**) und 7-*exo*-Methoxy-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**21B**). 19,0 g (175 mMol) Methoxyessigsäurechlorid, 15,0 g (150 mMol) Triäthylamin und 30 g (454 mMol) Cyclopentadien wurden in 400 ml Hexan zur Reaktion gebracht (Methode A) und aufgearbeitet. Säulenchromatographie auf Silicagel mit Benzol gab 1,72 g (9%) des dünn-schichtchromatographisch reinen 7-endo-Methoxy-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-ons (**21A**). *IR.* (CHCl_3): $\text{C}=\text{O}$ 1780 cm^{-1} . *NMR.* (CDCl_3): 5,90/

M , 2 Pr. (H-C2, H-C3); 4,67/ $D \times D$ ($J = 8,7$ & $3,2$), 1 Pr. (H-C7); 3,9-3,5/ M , 2 Pr. (H-C1, H-C5); 3,45/ S , 3 Pr. (OCH₃); 2,72/ $D \times M$ ($J = 16,8$), 1 Pr. (H-C4 *endo*); 2,42/ $D \times D \times M$ ($J = 16,8$ & $8,7$), 1 Pr. (H-C4 *exo*); δ (Hz). *NMR.* (Benzol): 5,61/ M , 2 Pr. (H-C2, H-C3); 4,23/ $D \times D$ ($J = 8,5$ & $3,0$), 1 Pr. (H-C7); 3,5-2,9/ M , 2 Pr. (H-C1, H-C5); 3,21/ S , 3 Pr. (OCH₃); 2,63/ $D \times M$ ($J = 16,6$), 1 Pr. (H-C4 *endo*); 2,08/ $D \times D \times M$ ($J = 16,6$ & $8,5$), 1 Pr. (H-C4 *exo*); δ (Hz).

Wurde diese Reaktion mit einem Überschuss an Triäthylamin (190 mMol) nach Methode A ausgeführt, dann entstand in 15-proz. Ausbeute ein (8:2)-Gemisch des *endo*- und *exo*-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-ons. Im NMR.-Spektrum des Gemisches wurde das folgende nicht verdeckte Signal dem *exo*-Isomeren (**21B**) zugeordnet: *NMR.* (CDCl₃): $\sim 4,0$ / M mit Anschein eines T ($J = \sim 3$), 1 Pr. (H-C7), teilweise verdeckt unter M von H-C1 und H-C5. *NMR.* (Benzol): 3,79/ $D \times D$ ($J = 2,5$ & $2,5$), 1 Pr. (H-C7); δ (Hz).

7-*endo*-(**22A**) und 7-*exo*-Phenyl-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**22B**). 9,28 g (60 mMol) Phenyl-essigsäurechlorid, 5,06 g (50 mMol) Triäthylamin und 9,92 g (150 mMol) Cyclopentadien wurden in 50 ml Chloroform zur Reaktion gebracht (Methode C) und aufgearbeitet. Destillation des säulenchromatographierten Produktes im Kugelrohr bei 105–110°/0,1 Torr gab 2,46 g (26%) des reinen 7-*endo*-Phenyl-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-ons (**22A**) als dickes Öl. *IR.* (CHCl₃): C=O 1770 cm⁻¹. *NMR.* (CDCl₃): 7,20/ M , 5 Pr. (Phenyl); 5,80/ $D \times M$ ($J = 5,5$), 1 Pr., 5,46/ $D \times M$ ($J = 5,5$), 1 Pr. (H-C2, H-C3); 4,73/ $D \times D$ ($J = 7,0$ & $4,0$), 1 Pr. (H-C7); 3,89/ M , 2 Pr. (H-C1, H-C5); 2,75/ $D \times M$ ($J = 17,2$), 1 Pr. (H-C4 *endo*); 2,59-2,25/ M , 1 Pr. (H-C4 *exo*); δ (Hz). *NMR.* (C₆D₆): 7,10/ M , 5 Pr. (Phenyl); 5,49/ $D \times M$ ($J = 5,5$), 1 Pr., 5,28/ $D \times M$ ($J = 5,5$), 1 Pr. (H-C2, H-C3); 4,30/ $D \times D$ ($J = 7,0$ & $4,0$), 1 Pr. (H-C7); 3,40/ M , 2 Pr. (H-C1, H-C5); 2,63/ $D \times M$ ($J = 17,2$), 1 Pr. (H-C4 *endo*); 2,25-1,90/ M , 1 Pr. (H-C4 *exo*); δ (Hz).

Wurde die gleiche Reaktion mit einem 5 bis 10-proz. Überschuss an Triäthylamin nach Methode A, aber in Ätherlösung ausgeführt, dann entstand in 24-proz. Ausbeute ein (6:4)-Gemisch des *endo*- und *exo*-Phenyl-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-ons. Im NMR. des Gemisches wurden die folgenden, teilweise nicht verdeckten Signale dem *exo*-Isomeren (**22B**) zugeordnet: *NMR.* (CDCl₃): 5,96/ M , 1 Pr. (H-C2 oder H-C3); 5,80/ M , 1 Pr. (H-C3 oder H-C2); $\sim 4,0$ (H-C7), teilweise verdeckt unter M von H-C1 und H-C5; δ (Hz). *NMR.* (C₆D₆): 5,63/ M , 1 Pr. (H-C2 oder H-C3); 5,50/ M , 1 Pr. (H-C3 oder H-C2); 3,86/ $D \times D$ ($J = 3,1$ & $3,1$), 1 Pr. (H-C7); δ (Hz).

7-*exo*-Chlor-7-*endo*-methyl-(**23A**) und 7-*endo*-Chlor-7-*exo*-methyl-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**23B**) [14]. Das Gemisch wurde aus α -Chlorpropionsäurechlorid nach Methode A in 67% Ausbeute hergestellt [14]. GC.-B des destillierten Produktes (Sdp. 77–90°/11 Torr) zeigte zwei Produkte im Verhältnis von 4:1, welche mit GC.-C präparativ getrennt wurden. Das schneller wandernde Hauptprodukt bestand aus 7-*exo*-Chlor-7-*endo*-methyl-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**23A**). *IR.* (CCl₄): C=O 1800 cm⁻¹. *NMR.* (CDCl₃): 5,85/ M , 2 Pr. (H-C2, H-C3); 4,28/ $D \times D \times D$ ($J = 7,3$ & $7,3$ & $2,8$), 1 Pr. (H-C5); 3,67/ M , 1 Pr. (H-C1); 2,68-2,4/ M , 2 Pr. (H-C4, H-C4); 1,40/ S , 3 Pr. (CH₃); δ (Hz). *NMR.* (Benzol): 5,37/ M , 2 Pr. (H-C2, H-C3); 3,84/ $D \times D \times D$ ($J = 7,8$ & $7,4$ & $2,1$), 1 Pr. (H-C5); 3,33/ M , 1 Pr. (H-C1); 2,43/ $D \times M$ ($J = 17,6$), 1 Pr. (H-C4 *endo*); 1,89/ $D \times D \times M$ ($J = 17,6$ & $7,4$), 1 Pr. (H-C4 *exo*); 1,28/ S , 3 Pr. (CH₃); δ (Hz).

Die langsam wandernde kleinere Fraktion bestand aus 7-*endo*-Chlor-7-*exo*-methyl-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**23B**). *IR.* (CCl₄): C=O 1800 cm⁻¹. *NMR.* (CDCl₃): 5,82/ M , 2 Pr. (H-C2, H-C3); 4,0/ $D \times D \times D$ ($J = 7,5$ & $7,5$ & $3,5$), 1 Pr. (H-C5); 3,59/ M , 1 Pr. (H-C1); 2,67-2,41/ M , 2 Pr. (H-C4, H-C4); 1,75/ S , 3 Pr. (CH₃); δ (Hz). *NMR.* (Benzol): 5,54/ S , 2 Pr. (H-C2, H-C3); 3,30/ $D \times D \times D$ ($J = 7,5$ & $7,5$ & $1,5$), 1 Pr. (H-C5); 2,99/ M , 1 Pr. (H-C1); 2,55/ $D \times M$ ($J = 17,4$), 1 Pr. (H-C4 *endo*); 2,00/ $D \times D \times M$ ($J = 17,4$ & $7,5$), 1 Pr. (H-C4 *exo*); 1,40/ S , 3 Pr. (CH₃); δ (Hz).

Bei mehrtägigem Stehen bei Raumtemperatur in einem geschlossenen Gefäß verfärbte sich das anfänglich farblose **23A** zu einem dunklen Öl, während das isomere **23B** für mindestens eine Woche stabil blieb.

7-*exo*-Brom-7-*endo*-methyl-(**24A**) und 7-*endo*-Brom-7-*exo*-methyl-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**24B**) [15]. Die beiden Ketone bildeten sich aus α -Brompropionsäurebromid nach Methode A in 63% Ausbeute. GC.-D des destillierten Rohproduktes (Sdp. 55–70°/1 Torr) zeigte ein Gemisch von 2 Substanzen im Verhältnis 56:44 an, die durch fraktionierte Destillation über eine 25-cm-Vigreux-Kolonnen getrennt wurden. Die tiefersiedende Hauptfraktion (Sdp. 59–61°/1,5 Torr) bestand aus 7-*exo*-Brom-7-*endo*-methyl-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**24A**). *IR.* (CCl₄): C=O 1785 cm⁻¹. *NMR.* (CDCl₃): 5,87/ M , 2 Pr. (H-C2, H-C3); 4,31/ $D \times D \times D$ ($J = 7,3$ & $7,3$ & $2,8$), 1 Pr. (H-C5); 3,82/ M , 1 Pr. (H-C1); 2,68-2,4/ M , 2 Pr. (H-C4, H-C4); 1,40/ S , 3 Pr. (CH₃); δ (Hz).

M, 1 Pr. (H-C1); 2,55/*M*, 2 Pr. (H-C4, H-C4); 1,63/*S*, 3 Pr. (CH₃); δ (Hz). *NMR.* (Benzol): 5,37/*M*, 2 Pr. (H-C2, H-C3); 3,88/*D* × *D* × *D* (*J* = 8,0 & 8,0 & 1,8), 1 Pr. (H-C5); 3,46/*M*, 1 Pr. (H-C1); 2,42/*D* × *M* (*J* = 18,2), 1 Pr. (H-C4 *endo*); 1,85/*D* × *D* × *M* (*J* = 18,2 & 8,0), 1 Pr. (H-C4 *exo*); 1,42/*S*, 3 Pr. (CH₃); δ (Hz).

Die höhersiedende kleine Fraktion (Sdp. 65–66°/0,9 Torr) bestand aus 7-endo-Brom-7-exo-methyl-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**24B**). *IR.* (CCl₄): C=O 1790 cm⁻¹. *NMR.* (CDCl₃): 5,77/*M*, 2 Pr. (H-C2, H-C3); 4,05/*D* × *D* × *D* (*J* = 7,5 & 7,5 & 2,2), 1 Pr. (H-C5); 3,54/*M*, 1 Pr. (H-C1); 2,56/*M*, 2 Pr. (H-C4, H-C4); 1,95/*S*, 3 Pr. (CH₃); δ (Hz). *NMR.* (Benzol): 5,48/*M*, 2 Pr. (H-C2, H-C3); 3,34/*D* × *D* × *D* (*J* = 8,0 & 8,0 & 1,8), 1 Pr. (H-C5); 2,89/*M*, 1 Pr. (H-C1); 2,52/*D* × *M* (*J* = 16,8), 1 Pr. (H-C4 *endo*); 1,88/*D* × *D* × *M* (*J* = 16,8 & 8,0), 1 Pr. (H-C4 *exo*); 1,55/*S*, 3 Pr. (CH₃); δ (Hz).

Bei mehrtägigem Stehen bei Raumtemperatur in einem geschlossenen Gefäss verfärbte sich das anfänglich farblose **24A** zu einem dunklen Öl, während das isomere **24B** für mindestens drei Wochen stabil blieb.

Gemisch von 7-exo-Methyl-7-endo-äthyl- und 7-endo-Methyl-7-exo-äthyl-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (25A im Gemisch mit 25B). Das Gemisch wurde nach Methode B aus 6,03 g (50 mMol) α -Methyl-buttersäurechlorid, 6,00 g (59 mMol) Triäthylamin und 7,00 g (106 mMol) Cyclopentadien in 50 ml Chloroform hergestellt. Destillation des Rohproduktes im Kugelrohr bei 90–100°/12 Torr gab 5,41 g (72%) 7-Methyl-7-äthyl-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**25**) als farbloses Öl, dessen GC.-E nur einen Pik zeigte. *IR.* (CHCl₃): C=O 1770 cm⁻¹. Die *NMR.*-Signale weisen aber auf ein Gemisch von ca. 60% 7-exo-Methyl-7-endo-äthyl-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**25A**) und ca. 40% 7-endo-methyl-7-exo-äthyl-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**25B**) hin und sind hier im Gemisch beschrieben. Die unverdeckt und getrennt sichtbaren Signale der Methylgruppen am C7 sind den Isomeren zugeordnet und ihre Integrationen dienten als Grundlage für die Berechnung der Zusammensetzung. *NMR.* (CCl₄): 5,72/*M*, 2 Pr. (H-C2, H-C3); 3,84/*M*, 1 Pr. (H-C5); 3,12/*M*, 1 Pr. (H-C1); 2,41/*M*, 2 Pr. (H-C4, H-C4); 1,80–1,30/*M*, 2 Pr. (CH₂-Me); 1,25/*S* (CH₃-C7 *exo*) und 0,90/*S* (CH₃-C7 *endo*) im Verhältnis von ca. 6:4, zusammen 3 Pr.; 1,1–0,7/*bM*, 3 Pr. (Äthyl-CH₃); δ (Hz). *NMR.* (Benzol): 5,56/*M*, 2 Pr. (H-C2, H-C3); 3,59/*M*, 1 Pr. (H-C5); 3,07–2,63/*M*, 1 Pr. (H-C1); 2,5–1,8/*M*, 2 Pr. (H-C4, H-C4); 1,6–1,2/*M*, 2 Pr. (CH₂-Me); 1,08/*S* (CH₃-C7 *exo*) und 0,85/*S* (CH₃-C7 *endo*), zusammen 3 Pr., im Verhältnis von ca. 6:4; 1,0–0,6/*bM*, 3 Pr. (Äthyl-CH₃); δ (Hz).

Gemisch von 7-exo-Methyl-7-endo-n-propyl- und 7-endo-Methyl-7-exo-n-propyl-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (26A im Gemisch mit 26B). Nach Methode B aus 6,73 g (50 mMol) α -Methyl-valeriansäurechlorid, 6,00 g (59 mMol) Triäthylamin und 7,00 g (106 mMol) Cyclopentadien in 50 ml Chloroform hergestellt. Destillation des rohen Reaktionsproduktes im Kugelrohr bei 115–120°/12 Torr gab 6,35 g (77%) 7-Methyl-7-n-propyl-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**26**) als farbloses Öl, dessen GC.-E zu mindestens 97% aus einem Pik bestand. *IR.* (CHCl₃): C=O 1770 cm⁻¹. Die *NMR.*-Signale liessen aber auf ein Gemisch von ca. 60% 7-exo-Methyl-7-endo-n-propyl-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**26A**) und ca. 40% 7-endo-Methyl-7-exo-n-propyl-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**26B**) schliessen und sind hier im Gemisch beschrieben. Die getrennt sichtbaren C7-Methyl-Signale dienten der Zuordnung und ihre Integrationen der Ableitung der Zusammensetzung. *NMR.* (CCl₄): 5,74/*M*, 2 Pr. (H-C2, H-C3); 3,84/*M*, 1 Pr. (H-C5); 3,14/*M*, 1 Pr. (H-C1); 2,43/*M*, 2 Pr. (H-C4, H-C4); 1,26/*S* (CH₃-C7-*exo*) und 0,91/*S* (CH₃-C7-*endo*), zusammen 3 Pr., im Verhältnis von 6:4; 1,7–0,7/*bM*, 7 Pr. (CH₂-CH₂-CH₃); δ (Hz). *NMR.* (Benzol): 5,60/*M*, 2 Pr. (H-C2, H-C3); 3,60/*M*, 1 Pr. (H-C5); 3,10–2,63/*M*, 1 Pr. (H-C1); 2,52–1,83/*M*, 2 Pr. (H-C4, H-C4); 1,09/*S* (CH₃-C7 *exo*) und 0,89/*S* (CH₃-C7 *endo*), zusammen 3 Pr., im Verhältnis von ca. 6:4; 1,5–0,6/*bM*, 7 Pr. (CH₂-CH₂-CH₃); δ (Hz).

7-endo-Phenyl-7-exo-Methyl-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**28A**). Nach Methode B aus 6,75 g (40 mMol) α -Methyl-phenylethylsäurechlorid, 4,20 g (42 mMol) Triäthylamin und 7,93 g (120 mMol) Cyclopentadien in 50 ml Hexan hergestellt. Kugelrohrdestillation des Rohproduktes bei 110–120°/0,1 Torr gab 6,43 g (81%) 7-endo-Phenyl-7-exo-methyl-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on als farbloses Öl, welches in der Kälte aus Pentan kristallisierte, Smp. 27–28,5°. *IR.* (CHCl₃): C=O 1668 cm⁻¹. *NMR.* (CDCl₃): 7,44–7,02/*M*, 5 Pr. (Phenyl); 5,62/*D* × *M* (*J* = 5,7), 1 Pr. (H-C2 oder H-C3); 5,46/*D* × *M* (*J* = 5,7), 1 Pr. (H-C3 oder H-C2); 3,96/*D* × *D* × *D* (*J* = 8,8 & 7,5 & 2,1), 1 Pr. (H-C5); 3,52/*M*, 1 Pr. (H-C1); 2,66/*D* × *M* (*J* = 17), 1 Pr. (H-C4-*endo*); 2,39/*D* × *D* × *Q* (*J* = 17 & 8,5 & ~2), 1 Pr. (H-C4 *exo*); 1,62/*S*, 3 Pr. (CH₃); δ (Hz). *NMR.* (C₆D₆): 7,38–6,98/*M*, 5 Pr.

(Phenyl); 5,35/S, 2 Pr. (H-C2, H-C3); 3,59/D × D × D ($J = 9,2$ & $7,2$ & $1,8$), 1 Pr. (H-C5); 3,17/M, 1 Pr. (H-C1); 2,58/D × M ($J = 18,5$), 1 Pr. (H-C4 *endo*); 2,11/D × D × M ($J = 18,5$ & $9,2$), 1 Pr. (H-C4 *exo*); 1,39/S, 3 Pr. (CH₃); δ (Hz).

7-*exo*-Chlor-7-*endo*-phenyl-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (29A). 10,2 g (54 mMol) α -Chlor-phenylessigsäurechlorid wurden nach der Methode von *Brady, Dorsey & Parry* [17] mit 6,0 g (59 mMol) Triäthylamin in Gegenwart von 22,0 g (333 mMol) Cyclopentadien in 150 ml Benzol unter Rückfluss zur Reaktion gebracht. Nach weiteren 60 Min. Rückfluss wurde das Gemisch nach Methode A aufgearbeitet. Destillation des Rohproduktes im Kugelrohr bei 120°/0,1 Torr gab 10,1 g (86%) reines 7-*exo*-Chlor-7-*endo*-phenyl-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on [17] als farbloses Öl. *IR.* (CCl₄): C=O 1800 cm⁻¹. *NMR.* (CDCl₃): 7,38/M, 5 Pr. (Phenyl); 5,71/D × M ($J = 5,7$), 1 Pr. (H-C2 oder H-C3); 5,34/D × M ($J = 5,7$), 1 Pr. (H-C3 oder H-C2); 4,36/D × D × D ($J = 7,7$ & $7,3$ & $1,8$), 1 Pr. (H-C5); 4,03/M, 1 Pr. (H-C1); 2,71/D × M ($J = 17,9$), 1 Pr. (H-C4 *endo*); 2,40/D × D × M ($J = 17,9$ & $7,7$), 1 Pr. (H-C4 *exo*); δ (Hz). *NMR.* (Benzol): 5,41/D × M ($J = 5,7$), 1 Pr. (H-C2 oder H-C3); 5,17/D × M ($J = 5,7$), 1 Pr. (H-C3 oder H-C2); 4,05/D × D × D ($J = 8,3$ & $7,3$ & $1,6$), 1 Pr. (H-C5); 3,83/D × M ($J = 17,4$), 1 Pr. (H-C1); 2,52/D × M ($J = 17,4$), 1 Pr. (H-C4 *endo*); 2,09/D × D × M ($J = 17,4$ & $7,3$), 1 Pr. (H-C4 *exo*); δ (Hz).

7,7-Dimethyl-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (30) [18]. Aus Isobuttersäurechlorid, Triäthylamin und Cyclopentadien nach Methode B in 77% Ausbeute hergestellt. *NMR.* (CCl₄): 5,76/M, 2 Pr. (H-C2, H-C3); 3,87/D × D × D ($J = 7,9$ & $7,9$ & $2,7$), 1 Pr. (H-C5); 3,10/M, 1 Pr. (H-C1); 2,6 bis 2,3/M, 2 Pr. (H-C4, H-C4); 1,28/S, 3 Pr. (CH₃ *exo*); 0,94/S, 3 Pr. (CH₃ *endo*); δ (Hz) [18]. *NMR.* (Benzol): 5,5/M, 2 Pr. (H-C2, H-C3); 3,59/D × D × D ($J = 9,2$ & $7,3$ & $2,2$), 1 Pr. (H-C5); 2,80/M, 1 Pr. (H-C1); 2,54/D × M ($J = \sim 17$), 1 Pr. (H-C4 *endo*); 2,06/D × D × M ($J = \sim 17$ & $9,2$), 1 Pr. (H-C4 *exo*); 1,05/S, 3 Pr. (CH₃ *exo*); 0,87/S, 3 Pr. (CH₃ *endo*); δ (Hz).

7-*endo*-Methyl-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-*endo*-ol (36). Zu einer gerührten Suspension von 3,66 g (14,3 mMol) Lithiumaluminium-tri-(*t*-butyloxy)-hydrid in 30 ml Tetrahydrofuran wurde eine Lösung von 0,70 g (5,7 mMol) **20A** in 20 ml Tetrahydrofuran während 10 Min. getropft. Nach 3 Std. Kochen unter Rückfluss wurde mit 100 ml Äther verdünnt, auf Eiswasser gegossen und mit 5-proz. HCl angesäuert, die Ätherphase abgetrennt, zweimal mit Äther extrahiert, getrocknet und eingedampft. Destillation des Rückstandes im Kugelrohr bei 80°/11 Torr gab 0,41 g (58%) 7-*endo*-Methyl-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-*endo*-ol als farbloses Öl. *IR.* (CCl₄): OH 3650–3200 cm⁻¹. *NMR.* (CDCl₃ + 1 Tropfen CF₃COOH): 5,86/M, 2 Pr. (H-C2, H-C3); 4,39/D × D × D ($J = 7,8$ & $6,8$ & $2,5$), 1 Pr. (H-C6); 3,6–2,2/M, 5 Pr. (H-C1, H-C4, H-C4, H-C5, H-C7); 0,89/D ($J = 7,4$), 3 Pr. (CH₃ *endo*); δ (Hz).

Messung der Nuclear-Overhauser-Effekte (NOE). – Die NOE-Experimente wurden in einem *Varian*-HA-100-NMR.-Spektrometer mit der «frequency-sweep» Methode durchgeführt. Es wurde jeweils beim Methylgruppensignal eingestrahlt und die Integration von H-C1, bei den Verbindungen **23A** und **23B** von H-C1 und H-C5, beobachtet. Als Vergleich diente die Integration, welche durch Einstrahlung bei einem im Vergleich zum Methylgruppensignal um 0,3 ppm höheren Feld beobachtet wurde. Im Falle der Verbindung **30** verglich man mit der Integration bei Einstrahlung am anderen Methylgruppensignal.

Verbindung	Einstrahlung bei δ	Integration beobachtet bei Signal von	Zunahme der Integration %
30	0,94 (CH ₃)	H-C1	0
30	1,28 (CH ₃)	H-C1	10
23A	1,50 (CH ₃)	H-C1/H-C5	0/0
23B	1,75 (CH ₃)	H-C1/H-C5	7/5
28A	1,62 (CH ₃)	H-C1	13

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *H. Staudinger*, «Die Ketene», Enke, Stuttgart 1912.
 - [2] *J. D. Roberts & C. M. Sharts*, *Org. Reactions* **12**, 26 (1962).
 - [3] *R. Huisgen, L. A. Feiler & P. Otto*, *Tetrahedron Letters* **1968**, 4485; *W. T. Brady & H. R. O'Neal*, *J. org. Chemistry* **32**, 612 (1967).
 - [4] *R. Montaigne & L. Ghosez*, *Angew. Chem.* **80**, 194 (1968).
 - [5] *G. Binsch, L. A. Feiler & R. Huisgen*, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 4497.
 - [6] *R. Huisgen & P. Otto*, *Tetrahedron Letters* **1968**, 4491; frühere Literaturangaben s. dort.
 - [7] *R. B. Woodward & R. Hoffmann*, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 395, 2046, 2511 (1965).
 - [8] *R. B. Woodward & R. Hoffmann*, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969).
 - [9] *M. Rey, U. A. Huber & A. S. Dreiding*, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 3583, und unveröffentlichte Resultate.
 - [10] *E. T. Brady & E. F. Hoff*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 6256 (1968).
 - [11] *R. Montaigne*, Dissertation, Université de Louvain 1968.
 - [12] *J. Jaz & E. Denis*, *Bull. Soc. chim. belges* **75**, 845 (1966).
 - [13] *W. T. Brady, E. F. Hoff, R. Roe Jr. & F. H. Parry Jr.*, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 5679 (1969).
 - [14] *W. T. Brady & B. M. Holifield*, *Tetrahedron Letters* **1966**, 5511.
 - [15] *W. T. Brady & B. M. Holifield*, *Tetrahedron* **23**, 4251 (1967).
 - [16] *M. Rey, E. Dunkelblum, R. Allain & A. S. Dreiding*, unveröffentlichte Resultate.
 - [17] *W. T. Brady, E. D. Dosey & F. H. Parry III*, *J. org. Chemistry* **34**, 2846 (1969).
 - [18] *J. C. Martin, P. G. Gott, V. W. Goodlett & R. H. Hasek*, *J. org. Chemistry* **30**, 4175 (1965).
 - [19] Unveröffentlichte Beobachtungen aus diesem Laboratorium, welche noch weiter bearbeitet werden.
 - [20] *E. L. Mitch & A. S. Dreiding*, *Chimia* **14**, 424 (1960), und unveröffentlichte Resultate.
 - [21] *M. Rey, U. Huber, A. Dieffenbacher, S. Roberts & A. S. Dreiding*, unveröffentlichte Arbeit.
 - [22] *S. Sternhell*, *Quart. Rev.* **1969**, 249; *H. Weithamp & F. Korte*, *Tetrahedron, Suppl.* Nr. 7, 75 (1966); *I. Fleming & D. H. Williams*, *Tetrahedron* **23**, 2747 (1967).
 - [23] *P. P. Brook*, *Chem. Commun.* **1968**, 565.
 - [24] *J. A. Berson & J. W. Patton*, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 3406 (1962); *O. L. Chapman, D. J. Pasto, G. W. Borden & A. A. Griswold*, *ibid.* **84**, 1220 (1962).
 - [25] *H. C. Brown & H. R. Deck*, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 5620 (1965); *Nung Min Yoon & H. C. Brown*, *ibid.* **90**, 2927 (1968).
 - [26] *P. Laszlo*, «Solvent Effects and Nuclear Magnetic Resonance», Kapitel 6, in «Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy», Band 3, S. 348, herausgegeben von *J. W. Emsley, J. Feeney & L. H. Sutcliffe*, Pergamon, Oxford, New York, London, Paris, 1967; *T. Ledaal*, *Tetrahedron Letters* **1968**, 651, 1683.
 - [27] *J. W. ApSimon, W. G. Craig, P. V. Demarco, D. W. Mathieson, L. Saunders & W. B. Whalley*, *Tetrahedron* **23**, 2339, 2357, 2375 (1967).
 - [28] *E. S. Gould*, «Mechanism and Structure in Organic Chemistry», S. 51, Holt, Rinehart and Winston, New York 1959.
 - [29] *E. L. Eliel*, «Stereochemistry of Carbon Compounds», S. 160, McGraw-Hill, New York, San Francisco, Toronto, London, 1962.
 - [30] *E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal & G. A. Morrison*, «Conformational Analysis», S. 436, Interscience, New York, London, Sydney 1965; *M. Hanack*, «Conformation Theory», S. 103, Academic Press, New York, London 1965.
-