

130. Über den Mechanismus der *Cope*-Umlagerung¹⁾

von Rudolf Wehrli und Hans Schmid†

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

Daniel Belluš

Zentrale Forschungslaboratorien der *Ciba-Geigy AG*, CH-4002 Basel

und Hans-Jürgen Hansen

Institut de chimie organique de l'Université de Fribourg, Pérolles, CH-1705 Fribourg

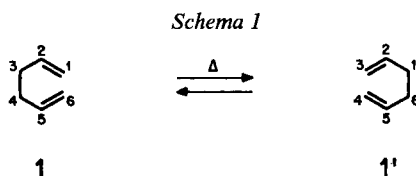
(22. III. 77)

On the Mechanism of the *Cope* Rearrangement

Summary

The rates of the *Cope* rearrangement of 2,5-dicyano-3-methyl-hexa-1,5-diene (**12**), (*E*)- and (*Z*)-2,5-dicyano-hepta-1,5-diene ((*E*)- and (*Z*)-**14**) as well as of 2,5-dimethoxycarbonyl-3-methyl-hexa-1,5-diene (**13**) and (*E*)- and (*Z*)-2,5-dimethoxycarbonyl-hepta-1,5-diene ((*E*)- and (*Z*)-**15**) were measured in decane solution in the temperature range of 50 to 150° (see *Tables 5 and 8 to 12*). A detailed English summary of this work is given in [1 b].

A. Einleitung. – Für die *Cope*-Umlagerung von Hexa-1,5-dienen ($1 \rightleftharpoons 1'$) und die *Claisen*-Umlagerung von 3-Oxa-hexa-1,5-dienen (Allyl-vinyläthern), allgemein als «klassische» Vertreter thermischer sigmatropischer Reaktionen [2] angesehen, lassen

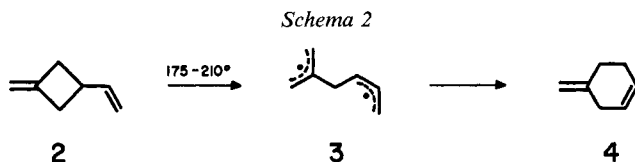


sich die nachfolgenden mechanistischen Grenzfälle diskutieren:

1. Zweistufen-Prozesse. – 1.1. *Homolytische* (vgl. [3]) *oder heterolytische Spaltung* (vgl. [4]) *der zentralen σ -Bindung vom Cope- oder Claisen-System, gefolgt von Rekombination der radikalischen bzw. ionischen Bruchstücke.* Neben (3,3)- können hierbei auch (1,3)- und (1,1)-Produkte resultieren. In geeignet überbrückten Systeme

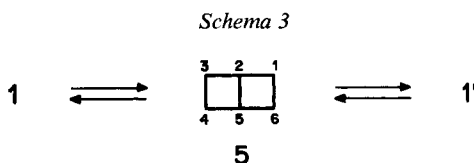
¹⁾ Zum Teil vorgetragen (*H.S.*) auf der 4. Euchem-Konferenz über «Organic Free Radicals», Schloss Elmau, Oktober 1975; vorläufige Mitteilungen siehe [1].

men sind unimolekulare homolytische Reaktionen dieser Art gut bekannt. Als Beispiel sei die *via* das Diallyldiradikal **3** (Schema 2) verlaufende thermische Umwandlung von **2** in **4** ([5] und dort zitierte Literatur sowie [6]²⁾) angeführt.

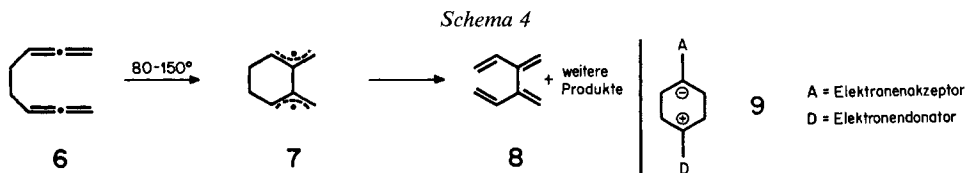


Pseudo-intramolekular (über Radikal-Geminate) verlaufen aromatische Photo-Claisen-Umlagerungen ([7] und dort zitierte Literatur).

1.2. *Intramolekulare [2+2]-Cycloaddition unter Ausbildung eines Bicyclo[2.2.0]hexan-Zwischenproduktes 5 (Schema 3), gefolgt von Cycloreversion unter Einbezug der ursprünglichen σ -Bindung des Cope-Systems.* Dieser Mechanismus kommt für einfache Cope-Systeme kaum in Frage (vgl. [8]), könnte aber bei partiell fluorierten Systemen (vgl. [9]) oder in bicyclischen Cope-Systemen wie dem Bicyclo[7.3.0]dodeca-2,7-dien (vgl. [10]) realisierbar sein³⁾.



1.3. *Ausbildung eines nachweisbaren Singulett-Cyclohexa-1,4-diyl-Diradikals (vgl. [15]) oder eines 1,4-Zwitterions durch Verknüpfung der Endatome 1 und 6 des Cope- bzw. Claisen-Systems.* Der Mechanismus *via* ein 1,4-Diradikal erscheint dann attraktiv, wenn man von einem energiereichen Cope-System mit Substituenten, die radikalstabilisierende Wirkung besitzen (z.B. Vinyl), ausgeht. Die Reaktion zum Diradikal kann dann exotherm verlaufen. Ein Beispiel hierfür ist die Cope-Umlagerung von Octa-1,2,6,7-tetraen (**6**) *via* 2,3-Dimethyliden-cyclohexa-1,4-diyl (**7**) [16] (Schema 4). Cope-Umlagerungen, die über nachweisbare 1,4-Zwitterionen des Typs **9** mit Car-



²⁾ Auch die unter [6b] erwähnten, überbrückten Cope-Systeme sollten sich diradikalisch umlagern (vgl. [6a]), falls keine Nebenreaktionen (Retro-Diels-Alder-Reaktion) eintreten würden.

³⁾ Die zweite mögliche [2+2]-Cycloaddition führt zu Bicyclo[2.1.1]hexanen (realisiert in fluorierten Systemen; vgl. [11]), aus denen thermisch das Ausgangsmaterial und ein Hexa-1,5-dien mit der C-Atomfolge 1,5,4,3,2,6, also kein eigentliches «Cope-Produkt» resultiert. Die Aktivierungsenergie für die Ringöffnung von Bicyclo[2.2.0]hexan beträgt ≈ 36 kcal/mol [8] [12] [13], diejenige von Bicyclo[2.1.1]hexan 55 kcal/mol [14], d. h. der zweite Weg sollte erst bei höheren Temperaturen mit dem ersten konkurrieren können.

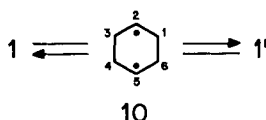
benium- und Carbanionen-stabilisierenden Substituenten (**D** bzw. **A**) verlaufen, wurden neuerdings ebenfalls beobachtet [17]⁴).

2. *Einstufen- oder Pseudo-einstufen-Prozesse*. Diese sind *per definitionem* konzertiert, müssen aber nicht synchron verlaufen.

2.1. *Synchron-Prozess*. Dieser seinerzeit bereits von *Claisen* [20] sowie von *Cope* [21] vorgeschlagene und bis heute allgemein akzeptierte Prozess schliesst einen cyclischen, durch Interaktion von zwei Allylradikalen gebildeten Übergangszustand ein [2]⁵). In ihm ist die alte 3,4- σ -Bindung zum Teil gelöst, die neue 1,6- σ -Bindung zum Teil schon gebildet. Absolute Synchronie besteht nur in einem vollkommen entarteten System. Der Übergangszustand ist isokonjugat mit Benzol [26] und wird deshalb auch als aromatisch bezeichnet. Reaktionen dieses Typs, zu denen auch die *Claisen*-Umlagerung gehört, werden nach *Woodward & Hoffmann* [2] als pericyclische [3,3]-sigmatropische Umlagerungen klassifiziert⁵).

2.2. *Nichtsynchron-Prozess*. Ein solcher Prozess würde unter Verknüpfung der Zentren 1 und 6 des *Cope*-Systems **1** zu einem Singulett-Cyclohexa-1,4-diyll (**10**) führen (*Schema 5*), das – den Übergangszustand darstellend⁶) – unter Öffnung der

Schema 5



alten 3,4-Bindung in das Produkt **1'** übergeht und *vice versa*. Aufgrund der für *Cope*-Umlagerungen beobachteten stereochemischen Reaktand-Produkt-Beziehungen (vgl. [28]) müsste dieser diradikaloide Übergangszustand eine Sessel (**C**)-Konformation (**C-10**; vgl. *Schema 6*, S. 1329) besitzen. Einen solchen Mechanismus haben *Doering et al.* [29] zur Diskussion gestellt⁷), da die für die pseudo-entartete *Cope*-Umlagerung von 1,1-Dideuterio-hexa-1,5-dien gemessene Aktivierungsenthalpie ($\Delta H_{25}^{\ddagger} = 33,7$ kcal/mol) gut mit der Differenz der Bildungsenthalpien ($\Delta\Delta H_f^0 = 35-36$ kcal/mol) von Hexa-1,5-dien (**1**) ($\Delta H_f^0 = +20,1$ kcal/mol [31]) und der abgeschätzten von Cyclohexa-1,4-diyll (**10**) ($\Delta H_f^0 = 55-56$ kcal/mol) übereinstimmt. Die Bildungsenthalpien

⁴) Einen durch Substituenten bewirkten Wechsel des Mechanismus (Diradikal \rightarrow Zwitterion) findet man auch bei anderen Reaktionen: Die Racemisierung und die *cis,trans*-Isomerisierung von optisch aktivem 1-Cyano-1-methoxycarbonyl-2-phenyl-cyclopropan in N,N-Dimethylformamid verläuft z.B. nicht über ein 1,3-Diradikal sondern sehr wahrscheinlich über ein 1,3-Zwitterion, das in methanolischer Lösung als offenkettiger Methyläther (2-Cyano-4-methoxy-4-phenyl-buttersäuremethylester) abgefangen werden kann [18]. [2+2]-Cycloadditionen wie diejenige von Tetracyanoäthylen an Enoläther verlaufen über 1,4-Zwitterionen und nicht über 1,4-Diradikale [19].

⁵) Betreffend äquivalenter Betrachtungsweisen pericyclischer Reaktionen vgl. [22]; vgl. hierzu auch theoretische Arbeiten von *Salem* [23], *McIver* [24] und *Dewar* [25].

⁶) Zu vergleichen mit demjenigen eines orthogonalen Diradikals bei der thermischen, unkatalysierten (*E*), (*Z*)-Isomerisierung von Olefinen (vgl. [27] und dort zitierte Literatur). Kleinere Minima (ca. 1–2 kcal/mol) auf der Energiehyperfläche wären ohne Bedeutung.

⁷) Schon früher wurde für die *Cope*-Umlagerung von (*E,E*)-Cyclodeca-1,5-dien in *trans*-1,2-Divinylcyclohexan ein diradikaloider Mechanismus diskutiert [30].

solcher Diradikale lassen sich mit Hilfe der von *Benson et al.* zusammengestellten Gruppeninkremente berechnen [32]⁸⁾.

B. Thermochemische Betrachtungen zur Diradikal-Hypothese (A.2.2). – Es wird heute allgemein angenommen, dass thermische Ringöffnungsreaktionen von Cyclopropan und Cyclobutan und ihren Derivaten *via* Singulett-Propa-1,3-diyle bzw. -Buta-1,4-diyle ablaufen [15] [34–36] (vgl. jedoch [37]). In *Tabelle 1* sind experimentell

Tabelle 1. Vergleich von experimentellen Aktivierungsenthalpien ($\Delta H_{25^\circ}^\ddagger$) und von $\Delta\Delta H_f^0$ -Werten für die thermische Ringöffnungsreaktion einiger alicyclischer Verbindungen

Reaktion	$\Delta H_{25^\circ}^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta\Delta H_f^0$ (kcal/mol) berechnet		a)
		nach <i>Benson</i> [32]	nach <i>Schleyer</i> [40]	
1.	64,2	53,9	53,8	57,3
2.	62,6	52,5	52,4	54,1
3.	64,9	55,0	54,6	57,7
4.	38,5	28,8	29,1	29,4
5.	35,7	26,3	26,8	27,2
6.	63,4	56,3	56,7	60,0
7.	60,2	54,7	54,4	55,9
8.	56,8	46,0	46,6	46,9
9.	60,6	53,5	53,9	55,8
10.	65,3	57,5	57,3	58,2
11.	63,9	52,5	52,4	54,1

a) Siehe Erläuterungen im Text.

bestimmte Aktivierungsenthalpien für derartige Ringöffnungsreaktionen aufgeführt [38] [39]. Daneben sind die entsprechenden $\Delta\Delta H_f^0$ -Werte angegeben, die aus experimentell ermittelten [31] oder nach *Benson et al.* [32] bzw. *Schleyer et al.* [40] abgeschätzten Standardbildungsenthalpien für die Kohlenwasserstoffe und die 1,3- bzw. 1,4-Diradikale errechnet wurden⁹⁾. Die letzte Kolonne in *Tabelle 1* enthält $\Delta\Delta H_f^0$ -Werte der Diradikale, die aus den experimentell ermittelten [31] ΔH_f^0 -Werten der den Diradikalen zugrundeliegenden Alkane (Reaktionen 1–3) bzw. Cycloalkane (Reaktionen 4–11) erhalten wurden, zuzüglich Inkrementen für aliphatische und alicycli-

⁸⁾ Da Radikalgruppeninkremente z. T. auf wenigen Experimenten beruhen, darf ihnen keine allzu-grosse Genauigkeit zugemessen werden. Nach theoretischen Berechnungen [33] sollen thermochemische Abschätzungen nach *Benson* für die Bildungsenthalpie von Singulett-Diradikalen zu niedrige Werte ergeben.

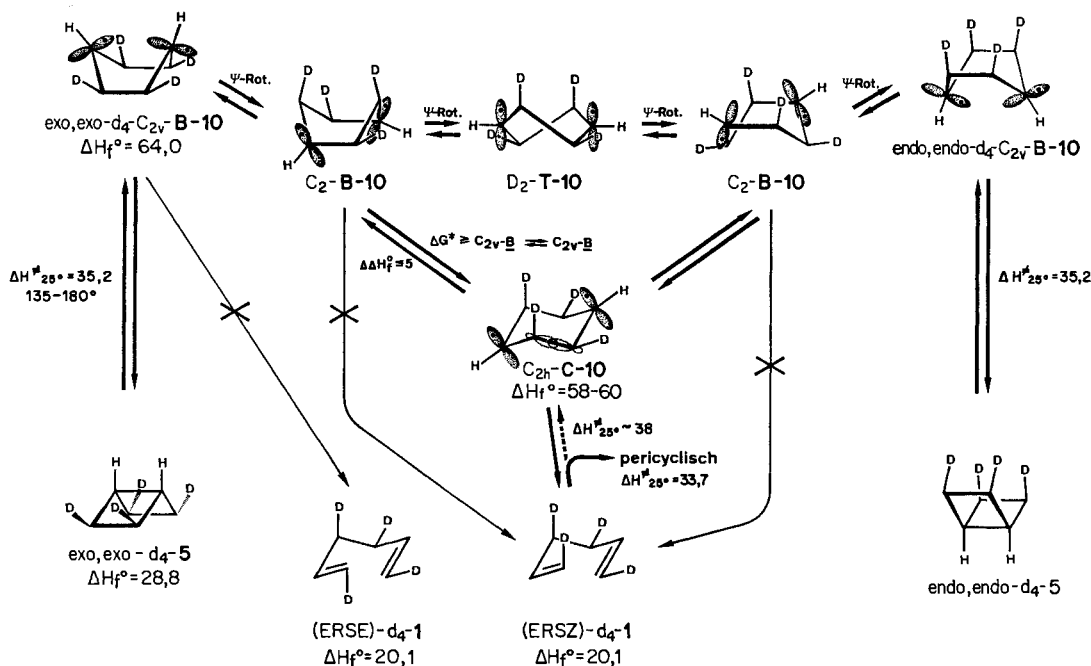
⁹⁾ Bei cyclischen Diradikalen wurden als Ringkorrekturen diejenigen entsprechender Cycloalkane eingesetzt.

sche Radikale, die sich in Form von $\Delta\Delta H_f^0$ -Werten aus der Umwandlung Propan \rightarrow Propylradikal = 47,43 kcal/mol, Propan \rightarrow Isopropylradikal = 42,48 kcal/mol und Cyclopentan \rightarrow Cyclopentylradikal = 42,74 kcal/mol ableiten lassen [32].

Aus *Tabelle 1* erkennt man, dass die nach allen drei Verfahren abgeschätzten $\Delta\Delta H_f^0$ -Werte der Diradikale um mehrere kcal/mol tiefer liegen als die experimentell bestimmten $\Delta H_{25^\circ}^\ddagger$ -Werte der Ringöffnungsreaktionen (vgl. auch [34]). Öffnet man alle Ringsysteme nach dem Prinzip der kleinsten Veränderung (*principle of least motion*), so entstehen bei einigen Reaktionen Radikale in ekliptischen Konformationen. Die Konformationsenergie müsste dementsprechend zu den abgeschätzten $\Delta\Delta H_f^0$ -Werten addiert werden. Im Falle der Cyclobutanringöffnung liegt dieses Konformationsinkrement zwischen 3^{10} und etwa 6 kcal/mol (vgl. [42]). Bei der Ringöffnung des Bicyclo[2.2.0]hexans (*Tab. 1*, Reaktion 5) resultiert Cyclohexa-1,4-diyl (**10**) in der Bootkonformation (**B-10**, *Schema 6*). Die Aktivierungsenthalpie für die Ringinversion des Cyclohexylradikals beträgt $4,5 \pm 0,5$ kcal/mol [43]¹¹). Es erscheint vernünftig, diesen Wert als Konformationsenthalpie für die Bootform des Cyclohexa-1,4-diyls (**B-10**) einzusetzen.

In den in der letzten Kolonne der *Tabelle 1* aufgeführten $\Delta\Delta H_f^0$ -Werten sind bei den Reaktionen 4, 6, 7 und 9–11 konformative Spannungen zum Teil insofern berück-

Schema 6^{a)}



a) ΔH -Werte in kcal/mol.

¹⁰⁾ Methyl, Methyl-Wechselwirkung in *cis*-1,2-Dimethylcyclopropan $\approx 2,7$ kcal/mol [41].

¹¹⁾ Diejenige für Cyclohexan beträgt 10,8 kcal/mol, für Cyclohexen findet man 5,3 kcal/mol [44].

sichtigt, als sie bereits in den den Diradikalen zugrundeliegenden, monocyclischen Kohlenwasserstoffen vorkommen. Die zusätzlichen Spannungen sollten in diesen Fällen höchstens 1–2 kcal/mol betragen. Empirisch ergibt sich somit, dass auch die korrigierten $\Delta\Delta H_f^0$ -Werte für die Bildung von Diradikalen stets kleiner sind als die aus Ringöffnungsreaktionen experimentell ermittelten Aktivierungsenthalpien. Den unteren Wert für diese Differenz schätzen wir zu 3–6 kcal/mol.

Leider existieren für die thermische Bildung von 1,4-Diradikalen aus zwei Olefinen nur sehr wenige kinetische Werte. Die rein thermische, nach 2. Ordnung verlaufende Dimerisierung von Styrol zu einer (1:2)-Mischung von *cis*- und *trans*-1,2-Diphenylcyclobutan ist durch ein $\Delta H_{25^\circ}^\ddagger = 25,3$ kcal/mol gekennzeichnet [45]. Die Reaktion verläuft über 1,4-Diphenylbuta-1,4-diyl [45], für das sich gemäss dieser Reaktion ein $\Delta H_f^0 = +95,9$ kcal/mol ergibt (ΔH_f^0 (Styrol) = +35,3 kcal/mol [31]). Andererseits weist die thermische Spaltung von *cis*-1,2-Diphenylcyclobutan in zwei Molekeln Styrol ein $\Delta H_{25^\circ}^\ddagger$ von 35,2 kcal/mol auf [46]¹²⁾. Aus dieser Reaktion lässt sich ΔH_f^0 (1,4-Diphenylbuta-1,4-diyl) = 94,6 kcal/mol, in guter Übereinstimmung mit dem voranstehenden Wert, abschätzen (ΔH_f^0 (*cis*-1,2-Diphenylcyclobutan) = +59,4 kcal/mol [32]). Der aus den Inkrementen abgeschätzte ΔH_f^0 -Wert beträgt 83,5 kcal/mol [32], liegt also auch in diesem Falle wesentlich zu tief (um 11–12 kcal/mol ohne Korrektur für allfällige Konformationseenthalpien)¹³⁾.

In jedem Fall wäre somit der von *Doering et al.* [29] für die Umwandlung von Hexa-1,5-dien (**1**) in Cyclohexa-1,4-diyl (**10**) abgeschätzte $\Delta\Delta H_f^0$ -Wert um wenigstens 3–4 kcal/mol zu erhöhen. Der korrigierte $\Delta\Delta H_f^0$ -Wert würde dann 38–40 kcal/mol betragen und sich vom gemessenen $\Delta H_{25^\circ}^\ddagger$ -Wert (33,7 kcal/mol) um 4–6 kcal/mol unterscheiden. Die Bildungsenthalpie des sesselförmigen Cyclohexa-1,4-diyls (**C-10**) sollte demnach 58–60 kcal/mol betragen¹⁴⁾, d.h. die Diradikalhypothese für die Umwandlung von **1** erscheint wenig wahrscheinlich.

Von Bedeutung ist in diesem Zusammenhang die von *Goldstein & Benzon* [8] untersuchte thermische Inversion und (innerhalb der Nachweisbarkeitsgrenze) stereospezifische Ringöffnung von *exo,exo*-2,3,5,6-Tetradeuterio-bicyclo[2.2.0]hexan (*exo,exo*-d₄-**5**; vgl. *Schema 6*) zu *endo,endo*-d₄-**5** und zum Tetradeuterio-hexa-1,5-dien (*ERSZ*)/(*ESRZ*)-d₄-**1**. Im *Schema 6* sind der wahrscheinliche Reaktionsverlauf (vgl. auch Abschnitt **F**) und kinetische und thermochemische Daten enthalten (vgl. auch später). Für das C_{2v}-**B**-Cyclohexa-1,4-diyl **10**¹⁵⁾ ergibt sich aus dem vermutlich recht zuverlässig abschätzbaren ΔH_f^0 -Wert für **5** und der gemessenen Aktivierungsenthalpie für die Ringöffnung ein $\Delta H_f^0 = 64,0$ kcal/mol. Unter Berücksichtigung des voranstehend angeführten Wertes von $4,5 \pm 0,5$ kcal/mol für die Konformationseenthalpie von C_{2v}-**B-10** ergibt sich für die Bildungsenthalpie des C_{2h}-**C**-Cyclohexa-1,4-diyls **10** ein Wert von 59,5 kcal/mol, der in guter Übereinstimmung mit dem vorher abgeschätzten Wert von 58–60 kcal/mol steht.

¹²⁾ Für die *cis,trans*-Isomerisierung wurde ein $\Delta H_{25^\circ}^\ddagger$ von 35,0 kcal/mol bestimmt [46].

¹³⁾ Bekannt sind auch die Aktivierungsparameter der thermischen Cyclodimerisierung von (*E,Z*)-1,3- bzw. 1,5-Cyclooctadien ([47] bzw. [48]); es fehlen jedoch experimentelle Werte über die Spannungsenergien der Reaktanden.

¹⁴⁾ Der experimentelle Wert für die Bildungsenthalpie des Übergangszustandes der Umlagerung von **1** beträgt, wie erwähnt (Abschnitt A.2.2), $(53,8 \pm 1)$ kcal/mol.

¹⁵⁾ Die Symmetriesymbole gelten für die deuteriumfreien Strukturen.

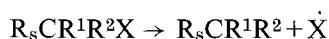
Aus diesen Betrachtungen ergibt sich, dass der diradikaloide Übergangszustand für die *Cope*-Umlagerung von **1**, zumindest was die Aktivierungsenthalpie anbelangt, nur etwa 4–6 kcal/mol über dem pericyclischen liegt. Es sollte demnach möglich sein, durch Einführung von radikalstabilisierenden Substituenten in Stellung 2 bzw. 5 von **1** den pericyclischen, synchronen Mechanismus in Richtung auf den diradikaloiden zu verschieben. Die Geschwindigkeit der pericyclischen *Cope*-Umlagerung sollte durch solche Substituenten im Prinzip nicht beschleunigt werden, da diese sich sowohl im Reaktand wie im Produkt sowie im Übergangszustand in Konjugation mit einer Äthylendoppelbindung bzw. dem benzoiden Analogon befinden [49]¹⁶⁾.

Radikalstabilisierende Substituenten sind u.a. die Cyano- und Methoxycarbonylgruppe. In Abschnitt **D** wird die Synthese von *Cope*-Systemen mit solchen Substituenten in Stellung 2 und 5 beschrieben und in Abschnitt **E** die Kinetik der thermischen Umlagerung dieser Systeme untersucht. Vorher sei jedoch noch auf Radikalstabilisierungsenergien eingegangen.

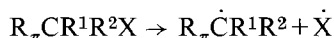
C. Radikalstabilisierungsenergien. – Bekanntlich werden Radikale durch benachbarte π -Systeme (z.B. Vinyl-, Phenylgruppen) durch Delokalisierung stabilisiert. Die Radikalstabilisierungsenergie $SE_{25^\circ}^0$ (R_π) dieser Gruppen lässt sich aufgrund von Bindungsenthalpien in folgender Weise definieren [50] (vgl. [51–53])

$$SE_{25^\circ}^0(R_\pi) = DH_{25^\circ}^0(R_s CR^1 R^2 X) - DH_{25^\circ}^0(R_\pi CR^1 R^2 X)$$

wobei der erste Wert für die Reaktion



und der zweite für die Reaktion



gilt.

R_s ist dabei eine mit R_π vergleichbare gesättigte Gruppierung (z.B. Äthyl für Vinyl oder auch Phenyl). Allen Fällen innewohnend ist die Annahme, dass für die Auflösung der Bindung die sterische Wirkung von R_π vergleichbar ist mit der von R_s ¹⁷⁾. Einige $SE_{25^\circ}^0$ Werte sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Die Radikalstabilisierungsenergie von Gruppe X kann auch als Erniedrigung der Aktivierungsenthalpie ($\Delta H_{25^\circ}^\ddagger = \Delta E_a$) von radikalischen Öffnungsreaktionen kleiner Ringe im Vergleich zum unsubstituierten System ausgedrückt werden, wenn sich die Gruppe X in α -Stellung zu der sich lösenden Bindung befindet. Dabei wird *a priori*

¹⁶⁾ Zum gleichen Resultat gelangt man, wenn der pericyclische Übergangszustand der *Cope*-Umlagerung als Interaktionskomplex von zwei Allylradikalen aufgefasst wird. Eine Stabilisierung von Allylradikalen durch β -ständige Substituenten sollte nicht erfolgen, da das oberste, besetzte Orbital am β -C-Atom eine Knotenebene besitzt. Demgemäss sollte eher mit einer Verlangsamung der Umlagerung gerechnet werden, da die radikalstabilisierenden Substituenten die Reaktandenergie herabsetzen.

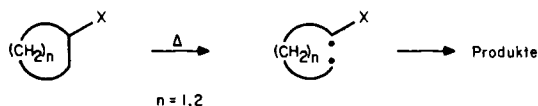
¹⁷⁾ Ein Beispiel soll das Vorgehen erläutern: Die $DH_{25^\circ}^0$ -Werte für die C, X-Bindung der Benzyl-derivate Toluol (X=H), Äthylbenzol (X=CH₃) und Benzylbromid (X=Br) betragen 85,0, 71,8 bzw. 54,7 kcal/mol. Als R_s wird Methyl genommen. Die entsprechenden $DH_{25^\circ}^0$ -Werte für Äthan, Propan und Äthylbromid sind 98,0, 84,5 bzw. 67,6 kcal/mol, woraus sich gut übereinstimmend $SE_{25^\circ}^0$ (Phenyl) zu 13,0, 12,7 bzw. 12,9 kcal/mol ergibt.

Tabelle 2. $SE_{25^\circ}^0$ -Werte aus Bindungsenergien

Gruppe (R_n)	Radikal	$SE_{25^\circ}^0$ (kcal/mol) ^{a)}	Literatur
$\text{CH}_2=\text{CH}-$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$	9,6	[52]
		9,4	[50]
$\text{CH}_2=\text{CH}-$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$	12,6	[52]
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-$	$\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}=\text{CHCH}_3$		
$\text{CH}_2=\text{CH}-$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{HOH}$	11,4	[54]
		10,8	[52]
$\text{CH}_2=\text{CH}-$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{HCl}$	9,4	[55]
C_6H_5-	$\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{H}_2$	12,5	[52]
		12,9	[50]
$\text{NC}-$	$\text{NC}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$	5,1	[56]
		(12) ^{b)}	[57]
$\text{NC}-$	$\text{NC}-\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$	5,1	[53]
$\text{NC}-$	$\text{NC}-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$	5,5	[58]
$\text{NC}-$	$\text{NC}-\dot{\text{C}}\text{Cl}_2$	5,3	[59]

^{a)} Fehlergrenzen ca. $\pm (1,5-2,5)$ kcal/mol.

^{b)} Dieser Wert ist offensichtlich zu hoch (vgl. auch [58] [59]).



wiederum vorausgesetzt, dass sterische Faktoren nur eine untergeordnete Rolle spielen. Durch die Wahl geeigneter Bezugssysteme können sterische Wechselwirkungen weitgehend kompensiert werden. *Tabelle 3* enthält solche Werte.

Besonders interessant im Zusammenhang mit der *Cope*-Umlagerung sind Radikalstabilisierungsenergien, die sich aus den Aktivierungsparametern von Ringöffnungsreaktionen von in Stellung 1 und 4 substituierten Bicyclo[2.2.0]hexanderivaten herleiten lassen. *Tabelle 4* gibt die aus publizierten kinetischen Daten erhaltenen RS-Werte wieder¹⁸⁾.

RS-Werte kann man auch aus den Aktivierungsenergien der Spaltung von Azoalkanen entnehmen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass Azoalkane, die bei der N_2 -Abspaltung sekundäre oder tertiäre Alkylradikale mit radikalstabilisierenden Gruppen bilden, sich zumindest bevorzugt konzertiert, die anderen schrittweise fragmen-

¹⁸⁾ Für Ringöffnungsreaktionen von Bicyclo[2.2.0]hexanderivaten sind in der Literatur folgende E_a -Werte zu finden: Muttersystem 31,7 kcal/mol in Lösung [73] und 32,9 kcal/mol in der Gasphase [74], *endo*-Hexamethylverbindung 42 [75] bzw. 38 kcal/mol [76], 1,4-Dimethoxycarbonyl-2,3-dimethylverbindung 31 kcal/mol [75] [77], 1,4-Dicyano-2-diäthylamino-3-methylderivat **20** 24,9 kcal/mol (siehe Abschnitt D, sowie exper. Teil). Aus diesen Werten lässt sich eine gewisse Beschleunigung der Ringöffnungsreaktion durch brückenständige Methoxycarbonyl- oder Cyano-gruppen herauslesen, wobei allerdings der Mechanismus nicht feststeht (vgl. [76]).

Tabelle 3. *RS-Werte aus Ringöffnungsreaktionen von Cyclopropan- und Cyclobutan-derivaten^{a)}*

Gruppe (X)	$\Delta E_a = RS$ (kcal/mol)	Bemerkungen	Literatur
1. Cyclopropanderivate			
CH ₂ =CH-	14,1 ± 1,1	Mittelwert von mehreren Untersuchungen	[38] [39] [6h]
CH ₂ =C(CH ₃)-	12,5 ± 1,5	Mittelwert von zwei Untersuchungen	[38]
(CH ₃) ₂ C=CH-	11,0 ± 3,0	-	[38] [6g]
C ₆ H ₅ -	12,6 ± 1,0	-	[64] [65]
CH ₃ CO-	4 - 6,5	-	[39]
NC-	7,0 (6,2) ^{b)}	-	[66]
	6,1 ± 1,0		[67]
2. Cyclobutan-derivate^{c)}			
CH ₂ =C(CH ₃)-	10,2	-	[38]
C ₆ H ₅ -	11,8	-	[38] [46]
RCO-	8,3	-	[38]
ROCO-	6,7	-	[38]
NC-	6-7	-	[69] [70]
	(11,0)		[70]

^{a)} In der Regel verlaufen thermische Isomerisierungen in der Gasphase langsamer als in kondensierter Phase. Beim Vergleich von Reaktionen in Gasphase und in Alkanen wurde keine Korrektur angebracht, bei einem Vergleich der Gasphasenreaktion mit der Reaktion in polaren Lösungsmitteln (z.B. CHCl₃) wurde E_a der Gasphasenreaktion um 1 kcal/mol erniedrigt (vgl. hierzu [60-63]). Im allgemeinen wurden gemittelte ΔE_a -Werte aus [38] [39] in Bezug auf das unsubstituierte und das monosubstituierte Methyl-derivat angegeben. Bei disubstituierten Derivaten wurden die entsprechenden Dimethylverbindungen als Bezugssubstanzen gewählt.

^{b)} Zitiert in [66].

^{c)} Als E_a für die Cyclobutanöffnung wurde 64,0 kcal/mol eingesetzt (Mittel aus 65,5 und 62,5 kcal/mol [68]).

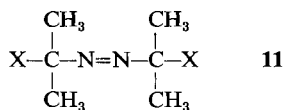
Tabelle 4. *RS-Werte aus Ringöffnungsreaktionen von Bicyclo[2.2.0]hexanderivaten^{a)}*

Gruppe X	$\Delta E_a = RS$ (kcal/mol)	Literatur
CN	6,9	[71]
COOCH ₃	5,0	[72] [73]
COOCH ₃	4,0	[61] [62]
COOCH ₃	5,5	[73]

^{a)} E_a für die Ringöffnung von Bicyclo[2.2.0]hexan in der Gasphase wurde gleich 36,4 kcal/mol gesetzt (Mittelwert von [8] [12] und [13]). Nach [62] ist der für 1,4-Dimethyl-bicyclo[2.2.0]hexan angegebene Wert von 31,0 kcal/mol [13] zu niedrig und sollte 37,0 kcal/mol betragen. Bei Korrektur auf die flüssige Phase wird für E_a der Ringöffnung von Bicyclo[2.2.0]hexan oder seines 1,4-Dimethyl-derivates ein Wert von 35,5 kcal/mol gesetzt.

tieren. Aus den E_a für die Spaltung von Azoverbindungen des Typs **11** lassen sich nachstehende RS-Werte erhalten¹⁹⁾:

¹⁹⁾ Referenzsubstanz ist die Azoverbindung **11** (X = CH₃).



$\text{CH}_2=\text{CH}- = 8,0$ kcal/mol, $\text{C}_6\text{H}_5- = 6,6$ kcal/mol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}- = 6,8$ kcal/mol, $\text{N}\equiv\text{C}- = 5,8$ kcal/mol und $\text{HC}\equiv\text{C}- = 7,7$ kcal/mol [78]. Aus anderen Arbeiten über die Thermolyse von Azoalkanen lassen sich folgende RS-Werte abschätzen: $\text{CH}_2=\text{CH}- = 7-10$ kcal/mol, $\text{C}_6\text{H}_5- = 9,5$ kcal/mol, $\text{N}\equiv\text{C}- = 6,1$ kcal/mol [79-81].

Aus der Kinetik der Spaltung von substituierten Alkanen in zwei Alkylradikale wurde für C_6H_5- ein RS-Wert von 12,7 kcal/mol und für $\text{N}\equiv\text{C}-$ ein solcher von 8,0 kcal/mol ermittelt [82].

Unter doppelter Gewichtung der aus der Öffnung kleiner Ringe erhaltenen Werte lassen sich somit die folgenden, kinetisch bestimmten RS-Werte angeben: $\text{CH}_2=\text{CH}- = 11,3 \pm 2,0$ kcal/mol, $\text{C}_6\text{H}_5- = 12,2 \pm 2,0$ kcal/mol, $\text{ROOC}- = 5,5 \pm 2,0$ kcal/mol und $\text{N}\equiv\text{C}- = 6,6 \pm 2,0$ kcal/mol. Die entsprechenden SE_{25}^0 -Werte sind: $\text{CH}_2=\text{CH}- = 10,5 \pm 1,5$ kcal/mol, $\text{C}_6\text{H}_5- = 12,7 \pm 1,5$ kcal/mol und $\text{N}\equiv\text{C}- = 5,3 \pm 1,5$ kcal/mol.

D. Synthese von 2,5-Dicyano- bzw. 2,5-Dimethoxycarbonyl-3-methyl-hexa-1,5-dien (12 bzw. 13) und von (E)- bzw. (Z)-2,5-Dicyano-((E)- bzw. (Z)-14) und (E)- bzw. (Z)-2,5-Dimethoxycarbonyl-hepta-1,5-dien ((E)- bzw. (Z)-15) (vgl. Schema 7). - Die im Titel erwähnten Cope-Systeme erhielt man durch Thermolyse eines *exo/endo*-Gemisches von 1,4-Dicyano- bzw. 1,4-Dimethoxycarbonyl-2-methyl-bicyclo[2.2.0]hexan (**16** bzw. **17**) bei 50° bzw. 100°. Den Bicyclus **16** bereitete man in Analogie zur Herstellung von 1,4-Dicyano-bicyclo[2.2.0]hexan [71] durch Tieftemperaturbestrahlung (-78°) von 1,2-Dicyano-cyclobuten (**18**) [83] in einem grossen Überschuss von Propen in Gegenwart von Benzophenon. Chromatographie an Kieselgel (0°) lieferte neben den Dienen **12** und (E)/(Z)-**14** in 60% Ausbeute *exo/endo*-**16**, das laut NMR.-Spektrum zu ca. 67% aus der *exo*-Form (Dublett der Methylgruppe an C(2) bei 1,39 ppm²⁰) und zu ca. 33% aus der *endo*-Form (Dublett der Methylgruppe an C(2) bei 1,23 ppm) bestand. In gleicher Weise synthetisierte man aus 1,2-Dimethoxycarbonyl-cyclobuten (**19**) [83] [84] und Propen in 78% Ausbeute ein *exo/endo*-Gemisch von **17**. Laut Gas-Chromatogramm und NMR.-Spektrum lag *exo*-**17** zu 74% und *endo*-**17** zu 26% vor.

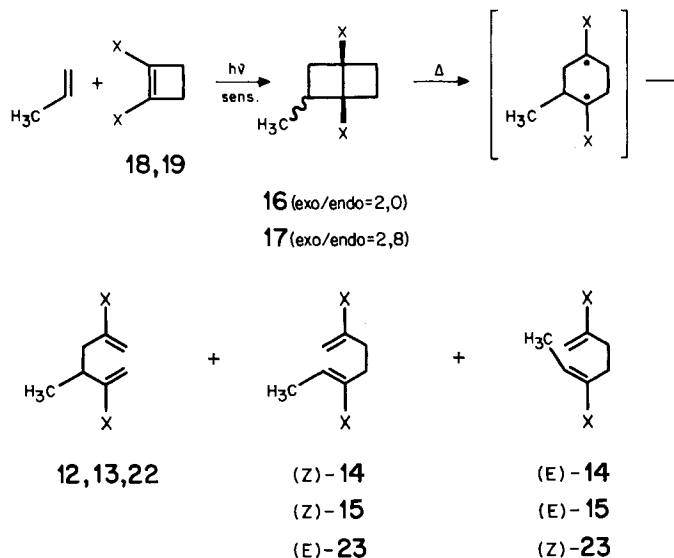
Die Zuordnung von *exo*- und *endo*-**17** beruht auf der grösseren chemischen Verschiebung der Methylgruppe an C(2) im *exo*-Isomeren in Gegenwart von $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ ²¹.

Beim 9stdg. Erhitzen des *exo/endo*-Gemisches von **16** resultierten die isomeren Hexa-1,5-diene **12** sowie (E)- und (Z)-**14** in Mengen von 18, 15,5 bzw. 66,5% ((E)/(Z)_{50°} = 0,23). Sorgfältige Druckchromatographie an Kieselgel mit Benzol/Hexan-Gemischen 1:1 bis 9:1 lieferte neben Mischfraktionen die reinen Formen. Im 3-Methylderivat **12** erscheint die Methylgruppe bei 1,23 ppm als Dublett ($J = 6,5$ Hz). Die Zuordnung von (E)- und (Z)-**14** beruht auf einem Vergleich der berechneten [85] mit den gefundenen chemischen Verschiebungen für H an C(6) in beiden Isomeren ((Z)-Isomer: $\delta_{\text{gef.}} = 6,33$ ppm, $\delta_{\text{ber.}} = 6,04$ ppm; (E)-Isomer: $\delta_{\text{gef.}} = 6,53$ ppm, $\delta_{\text{ber.}} = 6,19$ ppm). Bei der im Temperaturbereich von 130-150° *via* Cope-Umlagerung

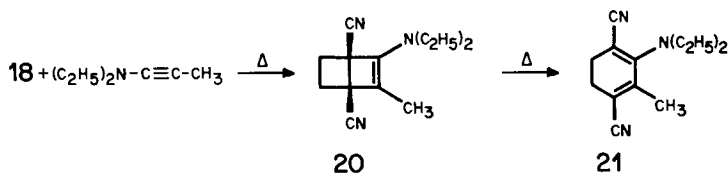
²⁰) Chemische Verschiebungen beziehen sich auf Tetramethylsilan als Standard.

²¹) $\text{Eu}(\text{DPM})_3 = \text{Europium-tris(dipivaloylmethan)}$.

Schema 7



X = CN: **12, 14, 16, 18**; X = COOCH₃: **13, 15, 17, 19**; X = H: **22, 23**



erfolgenden thermischen Gleichgewichtseinstellung, die von beiden Seiten her durchgeführt wurde, erhält man für $K_{140^\circ} = [(E)\text{-14}]/[(Z)\text{-14}] = 0,27$, was einem $\Delta\Delta G_{140^\circ}$ -Wert von +1,07 kcal/mol entspricht²²⁾. Das (Z)-Isomere **14** ist somit erwartungsgemäss das thermodynamisch stabilere. Ähnliche Verhältnisse werden auch bei den (E)- und (Z)-2-Methyl-2-butensäurenitrilen gefunden ($K_{25^\circ} = 0,3 \cong \Delta\Delta G^0 = 0,7$ kcal/mol [86]). Bei der unter kinetischer Kontrolle (50°) ablaufenden Ringöffnung von *exo/endo*-**16** resultiert – wie erwähnt – ein Gemisch von (E)- und (Z)-**14** mit $K_{50^\circ} = [(E)\text{-14}]/[(Z)\text{-14}] = 0,23$, ein Wert, der mit der berechneten Gleichgewichtskonstanten von 0,21 übereinstimmt.

Die Ringöffnung der Dimethoxycarbonylverbindungen *exo/endo*-**17** erfolgte durch 3stdg. Erhitzen auf 100°, wobei man ein Produktgemisch, das im wesentlichen aus 14% *exo*-**17**, 22% (Z)-**15** sowie 64% (E)-**15** bestand ((E)/(Z) = 2,85), erhielt. Zur Gewinnung des 3-Methyl-Isomeren **13**, das schon bei 100° rasch in (E)- und (Z)-**15** umgewandelt wird, durfte man den bicyclischen Vorläufer *exo/endo*-**17** nur 1 Std. erhitzen. Nach mehrmaligem Druckchromatographieren des Reaktionsgemisches mit

²²⁾ Die Gleichgewichtskonstante nimmt im angegebenen Bereich mit der Temperatur leicht zu. Daraus lässt sich ein $\Delta\Delta H((E)\text{-}(Z))$ -Wert von +0,75 kcal/mol, ein entsprechender $\Delta\Delta S$ -Wert von -0,8 cal/grd · mol bzw. ein $\Delta\Delta G^0$ -Wert von 1,0 kcal/mol errechnen.

verschiedenen Lösungsmittelgemischen (vgl. exper. Teil) erhielt man schliesslich aus 3 g Reaktand 18 mg **13**, das noch *ca.* 12% (*E*)-/(*Z*)-**15** enthielt. Die Konstitutions- und Konfigurationsbestimmung der isomeren Hepta-1,5-dien-Derivate erfolgte wiederum NMR.-spektroskopisch. Die experimentell ermittelte chemische Verschiebung für H an C(6) in (*E*)- und (*Z*)-**15** (6,78 bzw. 5,98 ppm) stimmte befriedigend mit den aus Verschiebungsinkrementen [85] berechneten (6,59 bzw. 6,02 ppm) überein; die entsprechenden Werte für (*E*)- bzw. (*Z*)-2-Methyl-2-butensäuremethylester betragen 6,75 bzw. 5,98 ppm [87]. Des weiteren ergibt sich die Konfiguration von (*E*)- und (*Z*)-**15** aus der Differenz der chemischen Verschiebung von H an C(6) bzw. H an C(7) (Methylgruppe) in Gegenwart von Eu(DMP)₃. Für das zur Methoxycarbonylgruppe *cis*-ständige H-Atom in (*E*)-**15** bzw. für die *cis*-ständige Methylgruppe in (*Z*)-**15** ist sie grösser als für die entsprechenden, entgegengesetzt konfigurierten Formen.

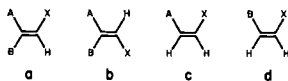
Bei 120° ist $K_{120^\circ} = [(E)\text{-}15]/[(Z)\text{-}15] = 8,32$, was einem $\Delta\Delta G_{120^\circ} = -1,66$ kcal/mol entspricht²³⁾.

Vergleicht man die beobachteten Gleichgewichtsparameter mit den nachfolgend angegebenen, so kommt man zu folgenden Überlegungen: $\Delta\Delta G^0$ von (*E*)- und (*Z*)-But-2-en beträgt $-0,72$ kcal/mol [86], während für das Stereoisomerenpaar von 2-Butensäurenitril $+0,27$ kcal/mol gefunden wurde [86], d.h. das (*Z*)-Isomere ist im zweiten Fall das thermodynamisch stabilere. Aus den Werten lässt sich $\Delta\Delta G^0$ von (*E*)- und (*Z*)-2-Methyl-2-butensäurenitril zu $1,0$ kcal/mol abschätzen; gefunden wurde $0,72$ kcal/mol [86] und für (*E*)- und (*Z*)-**14** – wie erwähnt – $1,0$ kcal/mol, was eine sehr gute Übereinstimmung darstellt. $\Delta\Delta G^0$ von (*E*)- und (*Z*)-2-Butensäuremethylester beträgt $-0,96$ kcal/mol [88], d.h. das (*Z*)-Isomere ist hier das thermodynamisch instabilere. Die durch die (*Z*)-Stellung von Methyl- und Methoxycarbonylgruppe bewirkte sterische Spannung ist um $0,3$ kcal/mol grösser als die von zwei Methylgruppen²⁴⁾, was vermutlich durch die koplanare Lage von Methoxycarbonyl- und Methylgruppe bedingt ist. Aus den angeführten Werten lässt sich ein $\Delta\Delta G^0$ für das Isomerenpaar (*E*)- und (*Z*)-2-Methyl-2-butensäuremethylester von $-0,24$ kcal/mol errechnen. Aufgrund eines thermischen Äquilibriumsexperimentes kann man für das Methylesterpaar einen $\Delta\Delta G_{25^\circ}$ -Wert von $< -1,3$ kcal/mol abschätzen [89]. Für das Paar (*E*)- und (*Z*)-**15** beträgt $\Delta\Delta G^0$ – wie erwähnt – $-1,9$ kcal/mol, d.h. die (*Z*)-Form ist somit um *ca.* $1,6$ kcal/mol instabiler als erwartet²⁵⁾.

²³⁾ Aus der Temperaturabhängigkeit von K lassen sich folgende Werte erhalten: $\Delta\Delta H((E)\text{-}(Z)) = -2,7$ kcal/mol, $\Delta\Delta S = -2,8$ cal/grd mol und ein $\Delta\Delta G^0$ von $-1,9$ kcal/mol.

²⁴⁾ Die Cyclohexankonformationsenergie einer Methylgruppe beträgt $1,8\text{--}1,9$ kcal/mol, diejenige einer Methoxycarbonylgruppe hingegen nur $1,1$ kcal/mol (vgl. [42], S. 433).

²⁵⁾ Führt man an C(1) von Äthylen zwei Substituenten A, B ein, so wird der Winkel A, C(1), B etwas gespreizt. In einem substituierten Äthylen vom Typ **a** sollte deshalb die sterische Abstossung zwi-



schen A und X grösser sein als in einem Äthylen vom Typ **c**. Das gleiche gilt auch für die B, X-Abstossung in **b** bzw. **d**. Ist z. B. die sterische Abstossung zwischen A, X in **c** grösser als zwischen B, X in **d**, so muss dieser Unterschied bei den Isomeren **a** und **b** verstärkt zum Ausdruck kommen (vgl. hierzu «buttering effect» [90]). Setzt man A = Methoxycarbonyl und B = Methyl oder R-CH₂ in **15**, so lassen sich die ermittelten relativ grossen Freien Enthalpieunterschiede zwischen (*E*)-2-Methyl-2-butensäuremethylester bzw. (*E*)-**15** und (*Z*)-2-Methyl-2-butensäuremethylester bzw. (*Z*)-**15** verstehen.

Für kinetische Vergleichszwecke wurde noch 1,4-Dicyano-2-diäthylamino-3-methyl-bicyclo[2.2.0]hex-2-en (**20**) durch thermische [2 + 2]-Cycloaddition von 1-Diäthylamino-1-propin und 1,2-Dicyano-cyclobuten (**18**) hergestellt. Die thermische Ringöffnung lieferte in einheitlicher Reaktion 1,4-Dicyano-2-diäthylamino-3-methyl-cyclohexa-1,3-dien (**21**). Die Konstitution der beiden Präparate folgt aus ihren spektralen Daten.

E. Kinetik der Cope-Umlagerungen. – Die Kinetik der Umlagerungen von **12**, (*E*)- und (*Z*)-**14** sowie **13** und (*E*)- und (*Z*)-**15** in Decanlösung ($c = 0,05\text{ M}$, Pyrexampullen; Details siehe exper. Teil) wurde im Bereich von 50 bis 150° gas-chromatographisch verfolgt. Die einzelnen Werte für die Geschwindigkeitskonstanten sind im experimentellen Teil (Tab. 8–12) aufgeführt. Tabelle 5 enthält die aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten berechneten Aktivierungsparameter zusammen mit den von Frey & Solly [91] für die Cope-Umlagerung von 3-Methyl-hexa-1,5-dien (**22**) und (*E*)- und (*Z*)-Hepta-1,5-dien ((*E*)- und (*Z*)-**23**) in der Gasphase erhaltenen Werten, sowie die aus den Aktivierungsparametern für 150° berechneten k_{rel} -Werte ($k_{\text{rel}} = 1,00$ für (*Z*)-**23** → **22**).

Erhitzungsversuche mit (*Z*)- oder auch (*E*)-**14** und **12** in Gegenwart von Fumarsäuredimethylester, Acetylendicarbonsäuredimethylester, Sauerstoff oder Benzaldehyd führten weder zu einer Beeinflussung der Umlagerungsgeschwindigkeit noch zu einer Änderung der Isomerenzusammensetzung. Auch konnten gas-chromatographisch keine neuen Produkte nachgewiesen werden²⁶). Die Zugabe der Radikalfänger Probuco²⁷) (1 Mol.-Äquiv.) oder Hydrochinon (5–10 Mol.-Äquiv.) bewirkten ebenfalls keine Änderung der Umlagerungsgeschwindigkeit. Überdies übte die Verwendung von Weichglasampullen sowie Pyrexpulverzusatz keinen Einfluss auf die Umlagerungsgeschwindigkeit aus (für Details siehe Tabellen 13–16, exper. Teil).

Des weiteren wurde die Lösungsmittelabhängigkeit der (*E*) ⇌ (*Z*)-Isomerisierung von **14** (ausgehend von (*Z*)-**14**) untersucht (Tab. 6). Man erkennt, dass der Lösungsmiteleinfluss geringfügig ist und von der gleichen Grössenordnung, wie er bei pericyclischen Reaktionen gefunden wird²⁸). Weiterhin beobachtet man eine leichte Beeinflussung der Gleichgewichtskonstanten ($K = \frac{[(E)\text{-}14]}{[(Z)\text{-}14]}$) durch die Polarität des Lösungsmittels (wiedergegeben durch den E_T -Wert [93]). Auch im vorliegenden Fall scheint die Tendenz zu bestehen, dass die Form mit dem grösseren Dipolmoment ((*E*)-**14**²⁹) im polaren Lösungsmittel begünstigt wird (vgl. [86]).

Betrachtet man nun die Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerungen von **12**, (*E*)-/(*Z*)-**14** und von **13** sowie (*E*)-/(*Z*)-**15** im Vergleich zu dem Basissystem **22** und (*Z*)-/(*E*)-**23**, so erkennt man, dass *Cyano- und Methoxycarbonylsubstituenten in den Stellungen 2 und 5 des Cope-Systems einen sehr grossen Beschleunigungseffekt ausüben. Auf die individuellen Reaktionsschritte bezogen, findet man für 150° Beschleunigungs-*

²⁶) Es ist bekannt, dass Diradikale in ihrem Singulettzustand durch Stoffe wie Fumarsäuredimethylester, die als «Diylophile» [92] wirken, abgefangen werden können. Triplett-Diradikale wurden schon mit Sauerstoff abgefangen [16]. Schliesslich scheint Benzaldehyd ein gutes Reagens für 1,4-Zwitterionen zu sein [17].

²⁷) Aceton-bis(3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxyphenyl)-dithioacetal.

²⁸) Für Cope- und Claisen-Umlagerungen siehe z. B. [94], für [1,7]-Wasserstoffverschiebungen siehe [95], für Cyclobutenringöffnungen siehe [96] und für Diels-Alder-Reaktionen siehe [97].

²⁹) Vergleichsweise sei angegeben, dass das Dipolmoment von (*Z*)-2-Butensäurenitril 4,08 und von der (*E*)-Form 4,53 D beträgt [86].

Tabelle 5. Kinetik der Cope-Umlagerungen

Umlagerung (k)	Phase ^{a)}	Temperaturbereich	K ^{b)}	k _{ret} (150°)	log A	E _a (kcal/mol)	ΔS ^{‡b)}	ΔH _{25°} ^{‡c)} (kcal/mol)	Literatur
12 → (Z) - 14 (k ₁)	D	70–90°	88,6	1,59 · 10 ⁶	10,20 ± 0,40	23,8 ± 0,7	-14,2	23,2	°)
12 → (E) - 14 (k ₂)	D	70–90°	20,1	1,71 · 10 ⁵	9,85 ± 0,31	25,0 ± 0,5	-15,8	24,4	°)
(Z) - 14 → 12 (k ₃)	D	130–150°	0,015	2,49 · 10 ⁴	9,17 ± 0,10	25,3 ± 0,5	-19,2	24,7	°)
(E) - 14 → 12 (k ₄)	D	130–150°	0,057	1,02 · 10 ⁴	8,99 ± 0,12	25,7 ± 0,5	-20,0	25,1	°)
13 → (Z) - 15 (k ₁)	D	50–70°	5,1	1,20 · 10 ⁶	11,11 ± 0,46	25,8 ± 1,0	-9,9	25,2	°)
13 → (E) - 15 (k ₂)	D	50–70°	75,6	3,75 · 10 ⁶	10,21 ± 0,34	23,1 ± 0,8	-14,0	22,5	°)
(Z) - 15 → 13 (k ₃)	D	110–130°	0,133	1,34 · 10 ⁵	9,28 ± 0,14	24,1 ± 0,5	-18,6	23,5	°)
(E) - 15 → 13 (k ₄)	D	110–130°	0,016	6,29 · 10 ⁴	8,90 ± 0,11	24,0 ± 0,5	-20,4	24,4	°)
22 → (E) - 23 (k ₁)	G	239–299°	4,24	15,2	10,55 ± 0,16	34,2 ± 0,4	-13,4	33,6	[91]
22 → (Z) - 23 (k ₂)	G	239–299°	1,99	2,49	10,54 ± 0,13	35,7 ± 0,3	-13,5	35,1	[91]
(E) - 23 → 22 (k ₃)	G	239–299°	0,236	2,84	10,39 ± 0,14	35,3 ± 0,3	-14,2	34,7	[91]
(Z) - 23 → 22 (k ₄)	G	239–299°	0,503	1	10,66 ± 0,08	36,7 ± 0,2	-12,9	36,1	[91]

a) D = Decan, G = Gasphase.

b) Gleichgewichtskonstante und ΔS[‡] bei der mittleren Temperatur des angegebenen Bereiches.

c) Diese Arbeit.

faktoren von 10^4 – 10^5 . Diese Beschleunigungen entsprechen Erniedrigungen der E_a -Werte ($\Delta\Delta H_{25}^\ddagger$) im Vergleich zum Basissystem von $5,4 \pm 1,0$ kcal/mol für eine Cyanogruppe und von $5,5 \pm 1,0$ kcal/mol für eine Methoxycarbonylgruppe in 2- bzw. 5-Stellung. Dabei wird angenommen, dass der Effekt multiplikativ ist, und sich die Aktivierungsenergie beim Übergang von Gasphase in verdünnte Decanlösung nicht

Tabelle 6. Lösungsmittelabhängigkeit der Umlagerung von (Z)-2,5-Dicyano-1,5-heptadien ((Z)-14) bei 140°

Lösungsmittel	$E_T^a)$ (kcal/mol)	$k_Z \cdot 10^6^b)$ (s ⁻¹)	$k_E \cdot 10^6^b)$ (s ⁻¹)	$k_{rel}^c)$	$K =$ [(E)-14]/[(Z)-14]
Decan	39,9 ^{d)}	$6,6 \pm 0,2$	$22,4 \pm 0,5$	1	0,29
Benzol	34,5	$10,0 \pm 0,2$	$34,2 \pm 0,4$	1,5	0,29
<i>o</i> -Dichlorbenzol	39 ^{e)}	$9,5 \pm 0,2$	$30,2 \pm 0,4$	1,4	0,31
Pyridin	40,2	$12,3 \pm 0,3$	$39,9 \pm 0,9$	1,8	0,31
Acetonitril	46,0	$10,4 \pm 0,2$	$32,5 \pm 0,5$	1,5	0,32

^{a)} Parameter der Lösungsmittelpolarität, siehe [93].

^{b)} $k_Z = k_3 \cdot k_2 / (k_2 + k_1)$ für (Z) → (E); $k_E = k_4 \cdot k_1 / (k_1 + k_2)$ für (E) → (Z); (vgl. Tab.5).

^{c)} $k_{rel} = (k_{Z,rel} + k_{E,rel}) / 2$.

^{d)} E_T -Wert für Hexan.

^{e)} Abgeschätzt aus den Kosower'schen Z-Werten, siehe [93].

ändert³⁰⁾. Die beobachteten $\Delta\Delta H_{25}^\ddagger$ -Werte stehen damit innerhalb der Fehlergrenzen in guter Übereinstimmung mit den auf Seite 1334 angegebenen kinetisch bestimmten, mittleren RS-Werten für eine Cyano- bzw. eine Methoxycarbonylgruppe. Im Falle der Cyanogruppe besteht auch eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den in Tabelle 2 angegebenen SE_{25}^0 -Werten. Legt man den Berechnungen das hypothetische diradikaloide Übergangszustandsmodell zugrunde, so erhält man $\Delta\Delta H_{25}^\ddagger$ -Werte (ca. 7,5 kcal/mol) für die Cyano- und Methoxycarbonylgruppe, die um etwa 2–3 kcal/mol höher liegen, aber noch innerhalb der Fehlergrenzen der auf Seite 1334 angegebenen RS-Werte bleiben.

Die Cope-Umlagerung von in 2- und 5-Stellung durch Phenylgruppen substituier-ten Hexa-1,5-dienen verläuft nach Dewar & Wade [98] ebenfalls viel rascher, als diejenige von Hexa-1,5-dien (1) selbst. Bei 2-Phenyl-hexa-1,5-dien macht sich die Phenylgruppe in einer Herabsetzung der Aktivierungsenergie um 3,1–4,1 kcal/mol³¹⁾, bei 2,5-Diphenyl-hexa-1,5-dien um 5,7–6,2 kcal/mol³¹⁾ pro Phenylgruppe im Vergleich zu 1 bemerkbar. Selbst unter Zugrundelegung des diradikaloiden Mechanismus für die Umlagerung von 1 zeigt die Phenylgruppe anstelle des Wertes RS = $12,2 \pm 2,0$ kcal/mol im ersten Fall einen reduzierten RS-Wert von 8–10 kcal/mol und im zweiten Fall einen von 8–9 kcal/mol³²⁾. Während Cyano- und Methoxycarbonylgruppen ihre radikalstabilisierende Wirkung bei der Cope-Umlagerung offenbar voll ausüben, ist diese für die Phenylgruppe um mindestens 2–4 kcal/mol reduziert. Modelle zeigen, dass Phenylgruppen in 1- und 4-Stellung von Cyclohexa-

³⁰⁾ Andernfalls könnten die Werte noch um ca. 0,5 kcal/mol tiefer liegen [61] (vgl. auch die Werte für Bicyclo[2.2.0]hex-2-en in Fussnote 18).

³¹⁾ Tieferer Wert gilt bei Korrektur von 1,0 kcal/mol für die *o*-Dichlorbenzollösung [98].

³²⁾ Bei Oxy-Cope-Umlagerungen scheinen Phenylgruppen in 2- oder 5-Stellung eines 3-Hydroxyhexa-1,5-diens keinen radikalstabilisierenden Einfluss auszuüben, d.h. bei diesen Umlagerungen dominiert offenbar der pericyclische Mechanismus [99].

1,4-diyl (**10**) infolge von sterischen Wechselwirkungen der *ortho*-H-Atome der Phenylreste mit den Methylengruppen in **10** nicht mehr eine zu den sp^2 -artigen Radikalzentren C(1) und C(4) planare Anordnung einnehmen können. Dieser sterischer Effekt tritt bei der Methoxycarbonylgruppe kaum und bei der Cyanogruppe sicher nicht auf.

Betrachtet man die in *Tabelle 5* angegebenen $\log A$ -Werte, so fällt auf, dass diese für die Umlagerung der Cyano- und Methoxycarbonylverbindungen durchwegs kleiner sind (im Mittel um 1,0 bzw. 0,7 $\log A$ -Einheiten) als für die Umlagerung des Basissystems, d. h. die Einführung von Cyano- und Methoxycarbonylgruppen macht die Aktivierungsentropie noch negativer, ein Effekt, der auch bei der Ringöffnungsreaktion von Cyclopropan-, Cyclobutan- und Bicyclo[2.2.0]hexanderivaten (Substituenten in Stellung 1 und 4) im allgemeinen beobachtet wird. Eine Cyanogruppe bewirkt dabei eine Erniedrigung um 0,8–1,0, eine Methoxycarbonylgruppe um 0,8–1,6 und eine Phenylgruppe um 1,2–1,8 $\log A$ -Einheiten³³). Bei der Bildung von stabilisierten Radikalen lässt sich eine relative Versteifung des Übergangszustandes erwarten, was die Erniedrigung der $\log A$ -Werte qualitativ erklären könnte (vgl. [101]).

F. Allgemeine Betrachtungen. – Wie für das einfache Hexa-1,5-diensystem ist das diradikaloide Übergangszustandsmodell auch für die Deutung der sehr leicht erfolgenden *Cope*-Umlagerung von *cis*-1,2-Divinylcyclopropan ungeeignet, worauf schon *Doering et al.* [29] hingewiesen haben: $\Delta H_{25^\circ}^\ddagger$ beträgt nur 17,8 kcal/mol [102]; berücksichtigt man, dass die Dreiringspannung 27,6 kcal/mol beträgt [32a] und $\Delta H_{25^\circ}^\ddagger$ für die Umlagerung von meso-3,4-Dimethyl-hexa-1,5-dien über einen wannenartigen Übergangszustand *ca.* 38 kcal/mol ausmacht (aus dem in [29] angegebenen Wert des sesselförmigen Übergangszustandes umgerechnet), so erkennt man, dass im Übergangszustand der Divinylcyclopropan-Umlagerung der Abbau der Dreiringspannung nur zu *ca.* 75% zur Auswirkung kommt (38–17,8/27,6 kcal/mol). Bei einem Mechanismus *via* Bicyclo[4.1.0]hepta-2,5-diyl wäre der gefundene $\Delta H_{25^\circ}^\ddagger$ -Wert von 17,8 kcal/mol nicht verständlich³⁴). Dasselbe trifft zu für die *Cope*-Umlagerung von Bicyclo[5.1.0]octa-2,5-dien ($\Delta H_{25^\circ}^\ddagger = 12,4$ kcal/mol [104]) und seiner Derivate [105–107]³⁵), von *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,6-dien ($\Delta H_{25^\circ}^\ddagger = 24,4$ kcal/mol [108]) und seiner 9-Aza- und 9-Oxa-Analoga [108], von Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nona-3,6-dien ($\Delta H_{25^\circ}^\ddagger = 8,0$ kcal/mol [106a]) und seiner Derivate [105] [109]³⁵), von *endo*-Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-

³³) Das Reaktionsmedium scheint dabei keine grosse Rolle zu spielen [62] [100].

³⁴) Die *via* Hepta-2,5-dien-1,7-diyl verlaufende thermische Umlagerung von *trans*-Divinylcyclopropan in Cyclohepta-1,4-dien besitzt einen bedeutend höheren $\Delta H_{25^\circ}^\ddagger$ -Wert, der 33,8 kcal/mol beträgt [103].

³⁵) Während, wie erwähnt, Phenylgruppen in 2- und 5-Stellung des *Cope*-Systems **1** die Umlagerung beachtlich beschleunigen, verlangsamen sie sie in 2,6-Stellung des Bicyclo[5.1.0]octa-2,5-diens [105]. Dieser Effekt scheint aber im wesentlichen auf einer Änderung der freien Enthalpie der «Boot»-Konformation (aus der allein die *Cope*-Umlagerung erfolgen kann) des Homotropyliidensystems zu beruhen. Allerdings wird für $\Delta H_{25^\circ}^\ddagger$ der Umlagerung des in der «Boot»-Konformation fixierten 3,7-Diphenyltricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nona-3,6-diens ein etwas reduzierter Wert von 6,8 kcal/mol [105] gemessen. Im Vergleich zum nichtgespannten 2,5-Diphenyl-hexa-1,5-dien, bei dem pro Phenylgruppe eine Reduktion des $\Delta H_{25^\circ}^\ddagger$ -Wertes um 18,5% beobachtet wird, beträgt sie in diesem Falle nur 7,5% pro Phenylgruppe. Wir deuten diesen Effekt als Anzeichen dafür, dass der Übergangszustand der *Cope*-Umlagerungen im Barbaralan-System geringeren diradikaloiden Charakter hat als im offenen Hexa-1,5-dien-System. Dies wird verständlich, wenn man berücksichtigt, dass $\Delta \Delta H_f^\ddagger$ für das Tricyclo[5.1.0.0^{3,5}]octa-2,6-diyl mindestens *ca.* 65 kcal/mol beträgt.

deca-3,8-dien (10-Methyl- → 5-Methylderivat, $\Delta H_{25^\circ}^\ddagger = 27,9$ kcal/mol [110]; vgl. [111]) und von anderen gespannten mono-, bi- und tricyclischen *Cope*-Systemen (vgl. [28] und dort zit. Lit.).

Nur das pericyclische Modell kann die starke Beschleunigung der *Cope*-Umlagerung von Hexa-1,5-dien mit 3-ständigen Substituenten mit (+M)- bzw. (–M)-Effekt verständlich machen (Tab. 7): Im Verlauf der Reaktion gelangen diese in Konjugation mit dem zu Benzol isokonjugaten Übergangszustand. Sterische Effekte scheinen dabei nur eine untergeordnete Rolle zu spielen.

Tabelle 7. Relative Geschwindigkeitskonstanten und $\Delta H_{25^\circ}^\ddagger$ -Werte von *Cope*-Umlagerungen in 3(4)-substituierten Hexa-1,5-dien-Systemen^{a)}

System	Phase ^{b)}	k_{rel} (150°)	$\Delta H_{25^\circ}^\ddagger$	Literatur
	G	1,0	33,7	[29]
	G	4,0	34,0	[114]
	G	6,8	35,5	[29]
	G	21	31,9	[98]
	ODCB	134	28,5	[98]
	S	$5 \cdot 10^5$ c)	–	[115]
	S	$1 \cdot 10^5$	25,2	[116]

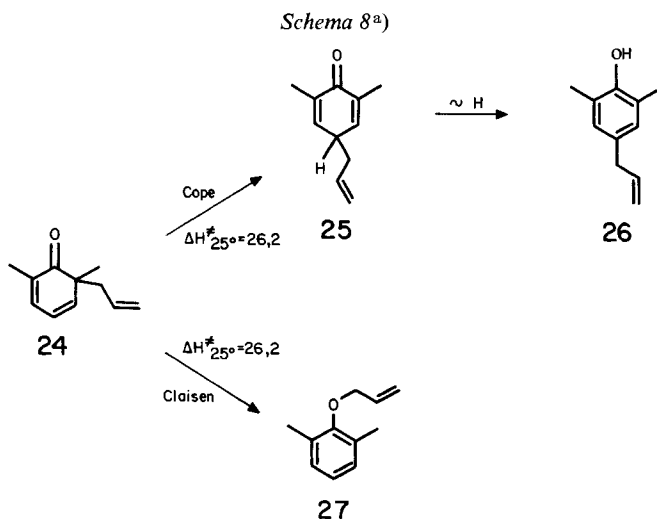
^{a)} Auch Hydroxy- oder Methoxygruppen in 3-Stellung von *Cope*-Systemen begünstigen nach Untersuchungen in Bicyclo[2.2.2]octenderivaten die *Cope*-Umlagerung (vgl. [112] [113]).

^{b)} G = Gasphase; ODCB = *o*-Dichlorbenzol; S = in Substanz.

^{c)} Abgeschätzter Wert aus $\tau_{1/2}$ (80°) [115] und der Temperaturabhängigkeit von k (3-Phenyl-hexa-1,5-dien) [98].

Auch die Aktivierungsenthalpien der schon bei 75° ablaufenden *Cope*- und *Claisen*-Umlagerungen von 6-Allyl-2,6-dimethyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on (**24**) in 4-Allyl-2,6-dimethylphenol (**26**) *via* das im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt entstehende 4*H*-Cyclohexadienon-Derivat **25** ($\Delta H_{25^\circ}^\ddagger$ (**24** → **25**) = 26,2 kcal/mol) bzw. in Allyl-2,6-dimethylphenyläther (**27**; $\Delta H_{25^\circ}^\ddagger = 26,2$ kcal/mol) [117] sind mit einem diradikaloiden Übergangszustand nicht vereinbar (*Schema 8*)³⁶⁾. Hierbei handelt es sich nicht um gespannte Systeme. Dies entkräftigt das allfällige Argument, wonach der pericyclische Mechanismus erst durch gespannte Ringsysteme ermöglicht wird. Für den Reaktionsschritt **24** → **25** müsste man andernfalls wie für die *Cope*-Umlagerung von **1** ein $\Delta H_{25^\circ}^\ddagger$ von *ca.* 34 kcal/mol erwarten. Die relativ grosse Geschwindigkeit der *Cope*- bzw. *Claisen*-Umlagerung in **24** ist darauf zurückzuführen, dass die

³⁶⁾ Die entsprechenden α -Methylallyl-Formen (*erythro*- und *threo*-Isomer) lagern sich schon bei 20–40° um mit $\Delta H_{25^\circ}^\ddagger$ -Werten von 19 bzw. 23 kcal/mol [118].



a) ΔH^\ddagger -Werte in kcal/mol

pericyclischen Übergangszustände als Interaktionskomplex eines Allyl- und eines besonders gut stabilisierten Phenoxyradikals aufgefasst werden können³⁷⁾. Für die Spaltung von Allyl-phenyläther in Allyl- und Phenoxyradikal ergeben sich $\Delta\Delta H_f^0$ -Werte von 50–61 kcal/mol, wenn man berücksichtigt, dass ΔH_f^0 für das Phenoxyradikal 11–19,5 kcal/mol [32b] und für das Allylradikal 41,4 kcal/mol [32b] beträgt. ΔH_f^0 für Allyl-phenyläther lässt sich zu *ca.* 0 kcal/mol abschätzen [32a].

Auch die *Claisen*-Umlagerung einfacher Allyl-vinyläther verläuft sicher nach dem pericyclischen Mechanismus. Für die Umlagerung von Allyl-vinyläther in 4-Pentalen wurde $\Delta H_{25^\circ}^\ddagger$ experimentell zu 30,0 kcal/mol bestimmt [120]. Aus thermochemischen Daten lässt sich für die Reaktion über das hypothetische Tetrahydropyran-2,5-diyll ein $\Delta\Delta H_f^0$ von 37 kcal/mol ableiten³⁸⁾.

Unsere Auffassung über die Mechanismen thermischer, konzertierter *Cope*-Umlagerungen wird durch die Darstellung der Energiehyperfläche gemäss *Figur 1* und 2 zusammenfassend zum Ausdruck gebracht. In *Figur 1* sind die Reaktionsweisen für Hexa-1,5-dien wiedergegeben³⁹⁾. *Der flache Potentialverlauf zwischen dr und s erlaubt eine Verschiebung des Mechanismus vom sigmatropischen zum diradikaloiden durch Einführung von radikalstabilisierenden Substituenten in Stellung 2 und 5 des Hexa-1,5-*

³⁷⁾ Mit dem Dienon **24** vergleichbare 2-Allyl-cyclohex-3-en-1-one gehen *Cope*-Umlagerungen erst bei etwa 180° ein [119].

³⁸⁾ Für Allyl-vinyläther ergibt sich ein $\Delta H_f^0 = -8,0$ kcal/mol [32]. Für das Tetrahydropyran-2,5-diyll lässt sich eine Bildungsenthalpie von 29 kcal/mol auf folgende Weise abschätzen (Angaben in kcal/mol): $[\Delta H_f^0$ (Tetrahydropyran) = -53,5] + $[\Delta H_f^0$ (α -Tetrahydrofurylradikal) = -4,3] - $[\Delta H_f^0$ (Tetrahydrofuran) = -44,0] + $[\Delta H_f^0$ (Cyclopentylradikal) = +24,3] - $[\Delta H_f^0$ (Cyclopentan) = -18,5]. Es wurde mit den 5-Ring-Bildungsenthalpien gerechnet, da entsprechende Werte für den 6-Ring offenbar fehlen [32b].

³⁹⁾ Die Werte in *Figur 1* und 2 sind die Reaktionsenthalpien; bez. der über s (sigmatropisch, aromatisch) bzw. dr (diradikaloid) verlaufenden Reaktionen ist anzunehmen, dass die Reaktionsenthalpien parallel den freien Reaktionsenthalpien (etwa gleiche Reaktionsentropien) verlaufen.

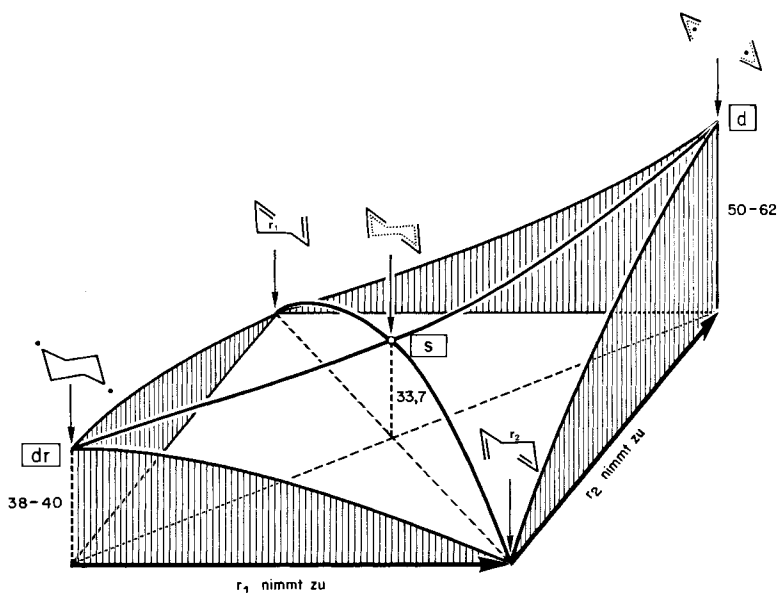


Fig. 1. Energiehyperfläche der Cope-Umlagerung von Hexa-1,5-dien (1)

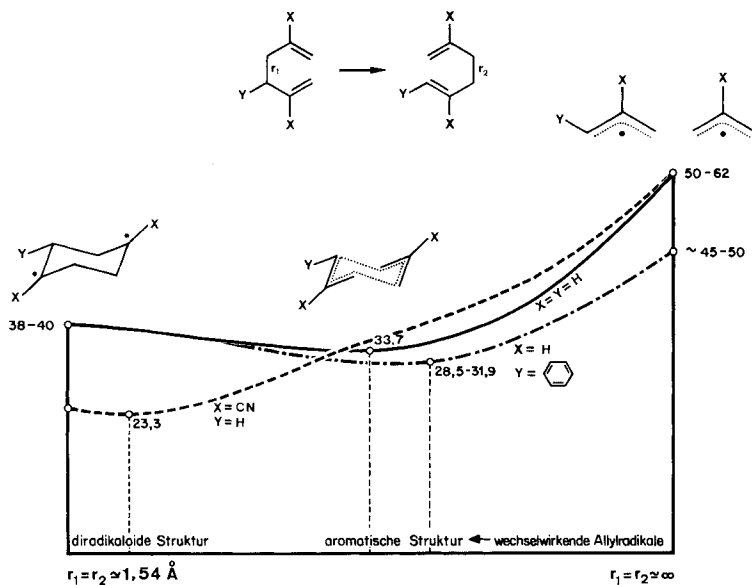


Fig. 2. Schnitt (dr-s-d; vgl. Fig. 1) durch die Energiehyperfläche der Cope-Umlagerung

*dien-Systems*⁴⁰). In einem Schnitt durch *dr-s-d* (Fig. 2) ist dies wiedergegeben. Bei Einführung z.B. von zwei Cyanogruppen in Stellung 2,5 ist der diradikaloide Übergangszustand der günstigste⁴¹). Konjugativ wirkende Substituenten in Stellung 3 bzw. 4 wie Phenyl-, Cyano-, Methoxycarbonyl- oder auch Hydroxy- bzw. Methoxygruppen stabilisieren den sigmatropischen «aromatischen» Übergangszustand. Diese Substituenten erleichtern auch die homolytische Spaltung der *Cope-Systeme*. Allerdings besitzen diese letztgenannten Reaktionen höhere Aktivierungsenthalpien und werden deshalb im allgemeinen nicht beobachtet.

Sowohl beim pericyclischen wie beim diradikaloiden⁴²) Mechanismus werden aus sterischen Gründen in der Regel die sesselartigen (**C**) Übergangszustände bevorzugt ($\Delta\Delta G_{25^\circ}^\ddagger(\mathbf{B-C}) \simeq 6$ kcal/mol [28]). Bei grösseren sterischen Wechselwirkungen können aber auch, eventuell sogar bevorzugt, bootartige (**B**) Übergangszustände durchlaufen werden [28]. Ein bootartiger Übergangszustand kann auch durch Temperaturerhöhung erreicht werden, wenn die *Cope-Umlagerung via C* reversibel ist (vgl. [122] [126]). Bei dieser «Hochtemperatur-*Cope-Umlagerung*» von *d*₄-Hexa-1,5-dien-Derivaten (vgl. *Schema 6*) muss die **B**-Form des pericyclischen oder des diradikaloiden Übergangszustandes passiert werden. Vermutlich ist der pericyclische Weg über **B** energetisch günstiger [126].

Diradikaloide **B**-Formen werden, wie schon erwähnt (vgl. Abschnitt B und *Schema 6*), bei der thermischen Ringinversion von Bicyclo[2.2.0]hexanen erreicht. Da die Umwandlung *exo,exo-d*₄-**5** → *endo,endo-d*₄-**5** von stereospezifischer Ringöffnung zum (*ERSZ*)/(*ESRZ*)-*d*₄-**1** begleitet wird, liegt der Schluss nahe, dass der Übergang von *exo,exo-d*₄-*C*_{2*v*}-**B-10** in *endo,endo-d*₄-*C*_{2*v*}-**B-10** über sehr geringe Energiebarrieren aufweisende Pseudorotationen⁴³) *via C*_{2-**B**}- und *D*_{2-**T**}-Strukturen⁴⁴) erfolgt. Sie sind damit rascher ($\Delta\Delta H_{25^\circ}^\ddagger = 1,6 \pm 1,0$ kcal/mol; vgl. [126]) als der Umklapp-Prozess *exo,exo-d*₄-*C*_{2*v*}-**B-10** bzw. *endo,endo-d*₄-*C*_{2*v*}-**B-10** → *C*_{2*h*}-**C-10**, aus dem *d*₄-**1** mit der angegebenen Konfiguration resultiert. Für die Ringöffnung der 1,4-Diradikaloide kommt aus stereoelektronischen Gründen nur die *C*_{2*h*}-**C**- oder die *C*_{2*v*}-**B**-Konformation in Frage⁴⁵). Bei allen bisher bekannt gewordenen Beispielen (s. unten) wird in ganz überwiegendem Masse der Weg über die *C*_{2*h*}-**C**-Konformation beschritten, offensichtlich weil *C*_{2*v*}-**B**-Cyclohexa-1,4-diyole rascher den Ringschluss eingehen als

⁴⁰) Zu gleichen Ergebnissen gelangt man offenbar, wenn man vom Hexa-1,5-dien (**1**) zu seinem 2,5-Diaza-Analogon übergeht: *Cope-Umlagerungen* in 1,3,4,6-Tetraphenyl-2,5-diaza-hexa-1,5-dien (Umlagerung der *d,l*-Form besitzt ein $\Delta H_{25^\circ}^\ddagger$ von 21,2 kcal/mol [121]) erfolgen sehr wahrscheinlich rascher als in den entsprechenden reinen Kohlenstoffsystemen [122] (vgl. auch [123]).

⁴¹) Auch Substituenten mit (+M)-Effekt wirken, wenn auch schwächer als solche mit (–M)-Effekt, radikalstabilisierend. Im Einklang damit steht die Beobachtung, dass die entartete *Cope-Umlagerung* von 2,5-Bis(äthylthio)-hexa-1,5-dien ein $\Delta H_{25^\circ}^\ddagger$ von nur 27,4 kcal/mol besitzt [124].

⁴²) Die Umlagerung von *meso*-2,3,4,5-Tetramethoxycarbonyl-hexa-1,5-dien in siedendem Methanol führt nahezu quantitativ zu (1*E*,6*Z*)-1,2,5,6-Tetramethoxycarbonyl-hexa-1,5-dien [125], d.h. die Reaktion verläuft ausschliesslich über **C**.

⁴³) Die Pseudorotationen sind vergleichbar mit jenen beim Cyclohexa-1,4-dion [127].

⁴⁴) **T** = Twiststruktur.

⁴⁵) Eine annähernd parallele Anordnung der σ -Orbitale der zu lösenden 2,3- bzw. 5,6-Bindung mit den beiden p-Orbitalen der radikalischen Zentren ist nur in diesen Strukturen vorhanden. Die stereoelektronische Situation ist ganz ähnlich wie bei ionischen Fragmentierungen, insbesondere solcher von Cyclohexanderivaten (vgl. [128] [129]).

dass sie durch Ringöffnung in 1,5-Diensysteme übergehen⁴⁶⁾.

Die Ringöffnung von *exo,exo*- bzw. *endo,endo*-2,3-Dimethoxycarbonyl-bicyclo[2.2.0]hexan bei 400° ergibt neben *meso*-2,3-Divinylbernsteinsäuredimethylester überwiegend (80%) (1*E*, 5*Z*)-Hexadien-1,6-dicarbonsäuredimethylester und wenig (9%) des entsprechenden (*E,E*)-Isomeren [132], d.h. $\Delta\Delta G_{400^\circ}^\ddagger$ (**B-C**) beträgt 2,9 kcal/mol. Für die entsprechende *exo,endo*-Ausgangsverbindung beträgt $\Delta\Delta G_{450^\circ}^\ddagger$ (**B-C**) = 3,9 kcal/mol⁴⁷⁾. Ähnliche Ergebnisse wurden bei der Thermolyse (220°) von *exo,exo*- und *endo,endo*-5,6-Dimethyl-2,3-diaza-bicyclo[2.2.2]oct-2-enen (*exo,exo*-Form: $\Delta\Delta G_{220^\circ}^\ddagger$ (**B-C**) = 1,9 kcal/mol; *endo,endo*-Form: $\Delta\Delta G_{220^\circ}^\ddagger$ (**B-C**) = 3,0 kcal/mol [135]) sowie den entsprechenden Bicyclo[2.2.0]hexan-Derivaten (*exo,exo*-Form: $\Delta\Delta G^\ddagger$ (**B-C**) \simeq 2,8 kcal/mol; *endo,endo*-Form: $\Delta\Delta G^\ddagger$ (**B-C**) \simeq 3,5 kcal/mol, vgl. [136]) gefunden. 1,2,3,4,5,6-Hexamethyl-bicyclo[2.2.0]hexane ergeben beim Erhitzen auf 140–230° Ringinversion und Ringöffnung [137]. Die Aktivierungsenthalpien der beiden Prozesse liegen bei 33 kcal/mol (Inversion) bzw. 33–44 kcal/mol (Ringöffnung). Beim *exo,exo*-Hexamethyl-bicyclo[2.2.0]hexan erfolgt die Ringöffnungsreaktion bei 220° nicht ganz stereospezifisch ($\Delta\Delta G_{220^\circ}^\ddagger$ (**B-C**) = 3 kcal/mol). Bei den anderen Hexamethylverbindungen werden stereospezifische Reaktionen beobachtet⁴⁸⁾. Die voranstehend aufgeführten Beispiele zeigen also, dass die $\Delta\Delta G^\ddagger$ (**B-C**)-Werte von Reaktionen, die *via* Cyclohexa-1,4-diyel verlaufen, um mindestens 2–3 kcal/mol kleiner sind als die $\Delta\Delta G^\ddagger$ (**B-C**)-Werte von *Cope*-Umlagerungen vergleichbarer Hexa-1,5-dien-Systeme, was noch einmal für den pericyclischen Mechanismus bei den letztgenannten Umlagerungen spricht.

Wir danken der Mikroanalytischen Abteilung (Leitung *H. Frohofer*) des Organisch-chemischen Institutes der Universität Zürich für Spektren und Analysen, und Herrn Prof. *K. Grob*, EAWAG Dübendorf/ZH, für die Hilfe bei gas-chromatographischen Problemen. Dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* sei für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit gedankt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. – Schmelzpunkte (Smp.) mit einem *Mettler* FP-2-Gerät. – UV.-Extremwerte in nm (log ϵ). – IR.-Spektren, wenn nicht anders angegeben, als Film; Angaben in cm^{-1} ; *s* = Schulter. – NMR.-Spektren, wenn nicht anders angegeben, in CDCl_3 bei 100 MHz; chemische Verschiebungen (Bereich oder Signalzentren) in ppm bezogen auf internes Tetramethylsilan (TMS); Kopplungskonstanten *J* in Hz; *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *qa* = Quartett und *m* = Multiplett. – Massenspektren (MS.) an einem *CEC-21-110B*-Gerät bei 70 eV, Direkteinlass; Angabe der Pike in *m/e* (rel. %). – Analytische Gas-Chromatogramme (GC.) an *C. Erba*-Geräten P-AID/2f

⁴⁶⁾ Bicyclo[2.2.0]hexan-Derivate, bei denen die Diradikalform durch Ringannellierung in der **B**-Konformation fixiert ist, sind thermisch stabil (vgl. [130]). Allerdings unterliegen die sehr gespannten [2.2.2]-Propellane schon bei Raumtemperaturen der Ringöffnungsreaktion [131].

⁴⁷⁾ Es scheint, dass die zwei Methoxycarbonylgruppen die Ringöffnungsreaktion im Vergleich zum unsubstituierten Bicyclo[2.2.0]hexan-System nicht beschleunigen. *cis*-Cyclobuten-3,4-dicarbonsäure-dimethylester wird bei 140° innerhalb von 2 Min. in (*E,Z*)-Muconsäure-dimethylester umgewandelt [133]; $\tau_{1/2}$ für die Isomerisierung von Cyclobuten zu Butadien beträgt bei 140° hingegen 115 Min. [134]. Die zwei Methoxycarbonylgruppen beschleunigen die pericyclische Ringöffnungsreaktion stark ($\geq 100\times$) im Gegensatz zu der Ringöffnung des 2,3-Dimethoxycarbonyl-bicyclo[2.2.0]hexan. Dies spricht gegen einen synchronen Mechanismus der thermischen Isomerisierung der Bicyclo[2.2.0]hexane.

⁴⁸⁾ Bez. neuerer Beispiele in tricyclischen Systemen siehe [138].

(FID) und GI (FID) mit Glaskapillarkolonnen nach *Grob* [139] (16–19 m \times 0,34–0,38 mm), beladen mit XE-60, Emulphor, OV-17, XF-1105 bzw. SE-54; Trägergas Wasserstoff. Quantitative Auswertung mit einem elektronischen Integrator (*Infotronics* CRS-101). – Analytische Dünnschichtchromatogramme (DC.) an Kieselgelplatten (SIL N-HR/UV₂₅₄, *Macharey-Nagel*). Präparative DC. an PSC-Fertigplatten des Typs Kieselgel F₂₅₄ (*Merck*). Sprühreagens: 1proz. carbonat-alkalische Kaliumpermanganatlösung. Säulenchromatographie an Kieselgel *Merck* (0,05–0,2 mm) oder *Merck*-Fertigsäulen (Kieselgel) unter leichtem Überdruck. – Destillationen kleiner Mengen im Kugelrohr (Luftbad). Abdampfoperationen im Rotationsverdampfer (RV.) bei 20–40°/15 Torr oder über 20-cm-*Vigreux*-Kolonne. – Präparative Bestrahlung mit einem Hg-Hochdruckbrenner (*Philips* HPK 125 W) in einer Tieftemperatur-Bestrahlungsapparatur (Fa. *H. Mangels*). – Die quantitative Auswertung der GC.-Daten, insbesondere die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten und der Aktivierungsparameter, erfolgte mit einem *Wang* 600-Tischrechner.

1. Synthese der substituierten Bicyclo[2.2.0]hexane und Hexa-1,5-diene. – 1.1. *1,4-Dicyano-2-methyl-bicyclo[2.2.0]hexan* (**16**) (vgl. [71]). Eine Lösung von 3,12 g (31 mmol) 1,2-Dicyanocyclobuten (**18**) [83] und 0,18 g (1 mmol) Benzophenon in 180 ml Methylchlorid und 60 ml Propen wurde unter Stickstoff bei –78° (Trockeneis/Aceton) bestrahlt bis im DC. (Benzol/Äthylacetat 9:1) kein **18** mehr nachgewiesen werden konnte (ca. 6 Std.). Nach Abfiltrieren von 0,1 g (3%) des Dimeren von **18** (vgl. [140]) wurde die Lösung i. V. (Badtemp. 0–2°) eingeeengt und der Rückstand an einer mit Eiswasser gekühlten Kieselgel-Säule mit Hexan/Äther 9:1 chromatographiert. Die Aufarbeitung der Eluate ergab 0,9 g einer Mischfraktion aus **16** und den Ringöffnungsprodukten **12** und (*E*)- bzw. (*Z*)-**14**, 2,1 g **16** als *exo/endo*-Gemisch sowie 0,33 g isomerenreines **16**, Smp. 54–55° (Hexan/Äther bei –78°)⁴⁹. – IR. (Nujol): 2220 (CN). – NMR. (2,1 g-Fraktion): 3,4–2,1 (*m*, 7H, H-C(2), 2H-C(3), 2H-C(5) und 2H-C(6)); 1,39 (*d*, *J*=6, *exo*-CH₃-C(2), ca. 67%); 1,23 (*d*, *J*=6, *endo*-CH₃-C(2), ca. 33%).

1.2. *2,5-Dicyano-3-methyl-hexa-1,5-dien* (**12**) und (*E*)- und (*Z*)-*2,5-Dicyano-hepta-1,5-dien* ((*E*)- und (*Z*)-**14**), 1,54 g (10,5 mmol) **16** wurden 9 Std. auf 50° erhitzt⁵⁰. 1,37 g des resultierenden Gemisches aus 18,0% **12**, 66,5% (*Z*)-**14** und 15,5% (*E*)-**14** (GC.: evtl. noch vorhandenes **16** im GC. nicht erkennbar) wurden an einer *Merck*-Fertigsäule (Grösse C) mit Benzol/Hexan 1:1 bis 9:1 chromatographiert. Dabei erhielt man neben Mischfraktionen 97 mg **12**, 105 mg (*E*)-**14** und 550 mg (*Z*)-**14**.

2,5-Dicyano-3-methyl-hexa-1,5-dien (**12**): Destillation bei 40–55°/6 \times 10⁻⁴ Torr; Isomerenreinheit 95% (GC.). – IR.: 2230 (CN), 1628, 1623 *s*, 950 (>C=CH₂). – NMR.: 6,05–5,75 (3 *s*, 2H-C(1), 2H-C(6)); 2,97–2,58 (*m*, H-C(3)); 2,34 (*br. d*, *J*=7, 2H-C(4)); 1,23 (*d*, *J*=6,5, CH₃-C(3)). – MS.: 146 (*M*⁺, 7), 118 (4), 104 (4), 94 (4), 80 (100), 67 (55), 53 (49), 39 (21).

C₉H₁₀N₂ (146,19) Ber. C 73,94 H 6,89 N 19,16% Gef. C 73,84 H 7,14 N 18,86%

(*Z*)-*2,5-Dicyano-hepta-1,5-dien* ((*Z*)-**14**). Destillation bei 60–75°/0,01 Torr; Isomerenreinheit 99% (GC.). – IR.: 2220 (CN), 1647, 850 (>C=CH–), 1629, 950 (>C=CH₂). – NMR.: 6,33 (*qa*, *J*=7, H-C(6)); 5,89 (*s*, H-C(1)); 5,78 (*s*, H-C(1)); 2,50 (*br. s*, 2H-C(3), 2H-C(4)); 1,98 (*d*, *J*=7, 3H-C(7)). – MS.: 146 (*M*⁺, 18), 118 (5), 104 (2), 94 (3), 80 (100), 67 (52), 53 (54), 39 (25).

C₉H₁₀N₂ (146,19) Ber. C 73,94 H 6,89 N 19,16% Gef. C 73,92 H 7,09 N 18,90%

(*E*)-*2,5-Dicyano-hepta-1,5-dien* ((*E*)-**14**). Destillation bei 55–70°/0,01 Torr; Isomerenreinheit >99,5% (GC.). – IR.: 2223 (CN), 1643, 850 (>C=CH–), 1630, 950 (>C=CH₂). – NMR.: 6,53 (*qa*, *J*=7, H-C(6)); 5,90 (*s*, H-C(1)); 5,82 (*s*, H-C(1)); 2,53 (*br. s*, 2H-C(3), 2H-C(4)); 1,86 (*d*, *J*=7, 3H-C(7)). Im NMR. eines Gemisches von (*E*)- und (*Z*)-**14** (ca. 1:3) wurde bei Zugabe von Tris-(1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-dimethyloctan-4,6-dionato)-praseodym (Pr(FOD)₃) qualitativ festgestellt, dass das Signal der Methylgruppe an C(6) in (*Z*)-**14** stärker nach höherem Feld verschoben wird als dasjenige der Methylgruppe in (*E*)-**14**; für das Signal von H-C(6) gilt das Umgekehrte.

C₉H₁₀N₂ (146,19) Ber. C 73,94 H 6,89 N 19,16% Gef. C 74,21 H 7,13 N 18,94%

1.3. *1,4-Dimethoxycarbonyl-2-methyl-bicyclo[2.2.0]hexan* (**17**). In Analogie zu 1.1 erhielt man aus 3,4 g (20 mmol) 1,2-Dimethoxycarbonyl-cyclobuten (**19**) [83] [84] und 0,18 g (1 mmol) Benzophenon in 180 ml Methylchlorid und 60 ml Propen 3,3 g (78%) **17** als farbloses Öl in einer Reinheit von

⁴⁹) Konfiguration der Methylgruppe nicht bestimmt.

⁵⁰) Die Ringöffnung von **16** wurde bei 50° NMR.-spektroskopisch in CDCl₃ aufgrund der Zunahme der olefinischen Protonen zeitlich verfolgt: $k_{50^\circ} = (1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (vgl. [71]).

> 96%. Das *exo/endo*-Verhältnis betrug ca. 2,85 (GC.; vgl. NMR.). – IR.: 1740_s, 1733 (C=O, Ester), 1463, 1437 (CH₂ in Vierring). – NMR.: 3,68, 3,64 und 3,62 (3 teilweise überlagerte *s*, 2CH₃OCO in *exo*- und *endo*-17); 3,2–1,65 (*m*, 7H, H–C(2), 2H–C(3), 2H–C(5) und 2H–C(6)); 1,13 und 1,11 (2*d*, überlagert, *J*=6,5 bzw. 7, *endo*- bzw. *exo*-CH₃–C(2)). Zur Konfigurationszuordnung wurden NMR.-Spektren (100 MHz) unter Zugabe von Eu(DPM)₃ aufgenommen. Zu 40 mg von einem (3:1)-Gemisch von *exo*- und *endo*-17 in 0,3 ml CDCl₃ wurden genau eingewogene Mengen Eu(DPM)₃ gegeben (3mal eine Zugabe von 5,5 mg); vgl. Figur 3.

C₁₁H₁₆O₄ (212,24) Ber. C 62,24 H 7,59% Gef. C 62,20 H 7,53%

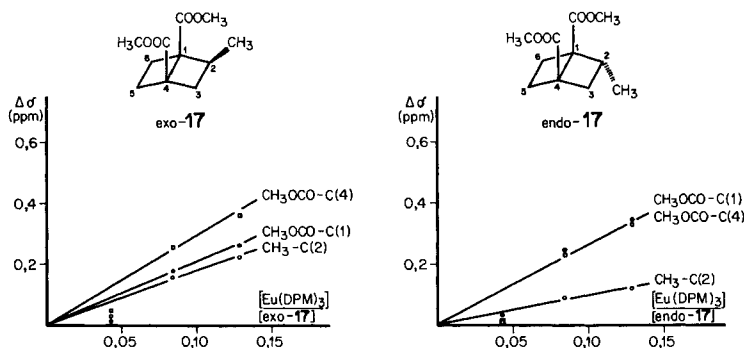


Fig. 3. Chemische Verschiebungen der Methylprotonen in *exo*- und *endo*-1,4-Dimethoxycarbonyl-2-methylbicyclo[2.2.0]hexan (*exo*- und *endo*-17) in Gegenwart einer zunehmenden Menge an Eu(DPM)₃. [*exo*-17] + [*endo*-17] = 0,65 M in CDCl₃; [*exo*-17]/[*endo*-17] ≈ 2,85

1.4. 2,5-Dimethoxycarbonyl-3-methyl-hexa-1,5-dien (**13**) und (*E*)- und (*Z*)-2,5-Dimethoxycarbonyl-hepta-1,5-dien ((*E*)- und (*Z*)-**15**). 600 mg **17** wurden 3 Std. auf 100° erhitzt. Das erhaltene Produktgemisch, bestehend aus 14,2% *exo*-17, 22,3% (*Z*)-**15** und 63,5% (*E*)-**15**, wurde an einer Fertigsäule (Grösse B) mit Hexan/Äthylacetat 97:3 chromatographiert. Neben Mischfraktionen wurde eine Fraktion aus nahezu reinem (*E*)-**15** isoliert, das nach präp. DC. mit Pentan/Äther 4:1 in einer Ausbeute von 70 mg (11,7%) rein erhalten wurde.

(*E*)-2,5-Dimethoxycarbonyl-hepta-1,5-dien ((*E*)-**15**). Destillation bei 60–75°/0,01 Torr; Isomerenreinheit 99,2% (0,1% (*Z*)-**15**, 0,2% **13** oder *exo*-17⁵¹) und 0,5% einer nicht identifizierten Verbindung). – IR.: 1725 br. (C=O, Ester), 1653, 818 (> C=CH–), 1635, 945 (> C=CH₂). – NMR. (CCl₄): 6,78 (*qa*, *J*=7, H–C(6)); 6,04 (*d*, *J* ≈ 2, H(*Z*)-C(1)); 5,49 (br. *d*, *J* ≈ 2, H(*E*)-C(1)); 3,69 und 3,65 (2*s*, 2CH₃OCO); 2,40 (br. *s*, 2H–C(3), 2H–C(4)); 1,78 (*d*, *J*=7, 3H–C(7)). – MS.: 212 (*M*⁺, <<1), 121 (5), 92 (17), 91 (16), 77 (13), 59 (60), 53 (57), 39 (100).

C₁₁H₁₆O₄ (212,24) Ber. C 62,24 H 7,59% Gef. C 62,43 H 7,81%

Um **13** isolieren zu können, wurden 3,0 g **17** während 1 Std. auf 100° erhitzt, wobei ein Gemisch mit der Zusammensetzung (GC., SE-54) 54% *exo*-17, 2,3% *endo*-17, 3,5% **13**, 29,5% (*E*)-**15** und 10,4% (*Z*)-**15** erhalten wurde. Durch 3malige Chromatographie an Fertigsäulen mit Hexan/Äthylacetat 99:1 bis 99:4 und anschliessender präp. DC. mit Pentan/Äther 4:1 konnten 18 mg (0,6%) **13** isoliert werden. Destillation bei 45–55°/10^{–3} Torr; Isomerenreinheit: 88,4% (GC.); 8,1% (*Z*)-**15** und 3,4% (*E*)-**15**. – NMR. (60 MHz, CCl₄): 6,08 (*d*, *J* ≈ 2, H–C(1), H–C(6)); 5,45 (*s* mit Feinstruktur, H–C(1), H–C(6)); 3,72 (*s*, 2CH₃OCO); 3,15–2,7 (*qa* mit Feinstruktur, *J* ≈ 7, H–C(3)); 2,6–2,3 (*m*, 2H–C(4)); 1,08 (*d*, *J*=7, CH₃–C(3)).

(*Z*)-**15** wurde nicht in reiner Form isoliert. Aus Mischfraktionen des voranstehenden Versuchs wurden durch Chromatographie an einer Fertigsäule mit Pentan/Äthylacetat 99:1, präp. DC. mit Pentan/Äther 4:1 und anschliessender Destillation bei 50–65°/0,01 Torr 35 mg eines Gemisches

⁵¹) **13** und *exo*-17 besaßen im GC. auf mit OV-17, XF-1105, XE-60 und Emulphor O beladenen Kapillarkolonnen gleiche Retentionszeiten.

aus 5,13, 42,3% (*Z*)-**15** und 1,35% (*E*)-**15** (GC.) erhalten. Aus dem NMR. dieses Gemisches liessen sich folgende Daten für (*Z*)-**15** entnehmen: 6,10 (*s* mit Feinstruktur, H-C(1)); 5,98 (*qa* mit Feinstruktur, $J=7$, H-C(6)); 5,48 (*s* mit Feinstruktur, H-C(1)); 3,75 (*s*, 2CH₃OCO); 2,40 (*br.s.*, 2H-C(3), 2H-C(4)); 1,97 (*d*, $J=7$, 3H-C(7)). Zur Konfigurationszuordnung von (*E*)- und (*Z*)-**15** wurden ihre NMR.-Spektren (60 MHz) unter Zugabe von Eu(DPM)₃ aufgenommen. Zu 55 mg von einem Gemisch aus 70% (*E*)-**15** und 30% (*Z*)-**15** in 0,3 ml CDCl₃ wurden genau eingewogene Mengen Eu(DPM)₃ (jeweils *ca.* 7,5 mg) gegeben; vgl. *Figur 4*.

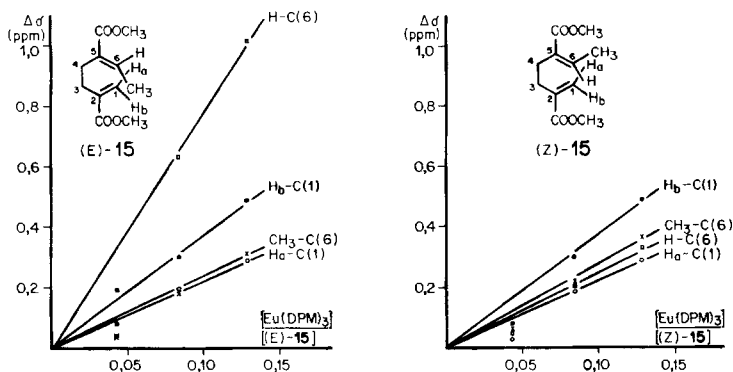


Fig. 4. Chemische Verschiebungen der Protonen in (*E*)- und (*Z*)-2,5-Dimethoxycarbonyl-hepta-1,5-dien ((*E*)- und (*Z*)-**15**) in Gegenwart steigender Mengen von Eu(DPM)₃. [(*E*)-**15**] + [(*Z*)-**15**] = 0,86 M in CDCl₃; [(*E*)-**15**]/[(*Z*)-**15**] = 2,3

1.5. 1,4-Dicyano-2-diäthylamino-3-methyl-bicyclo[2.2.0]hex-2-en (**20**). Eine Lösung von 6,16 g (55 mmol) 1-Diäthylamino-1-propin (*Fluka*) und 5,2 g (50 mmol) **18** in 50 ml Äther wurde 6 Tage bei 0° gehalten. Nach schonendem Eindampfen fielen aus dem braunen, öligen Rückstand nach 1 Tag bei 0° lange Nadeln aus, die abfiltriert und in 60 ml Äther gelöst wurden, Nach Behandeln mit Aktivkohle, Filtration und Zugabe von 100 ml Hexan kristallisierten aus dem Filtrat 5,6 g **20** aus. Aus der Mutterlauge konnten weitere 1,05 g isoliert werden. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Äther/Hexan resultierten 5,15 g (46%) **20** als farblose Nadeln vom Smp. 59–60°. – IR. (CHCl₃): 2228 (CN), 1670 (>C=C–N<). – NMR. (60 MHz): 3,18 (*q*, $J=7$, 2CH₃CH₂N); 2,90–1,95 (*m*, 2H-C(5), 2H-C(6)); 1,83 (*s*, CH₃-C(3)); 1,20 (*t*, $J=7$, 2CH₃CH₂N). – MS.: 215 (M⁺, 43), 200 (100), 186 (76), 172 (38), 158 (17), 145 (25), 131 (23), 116 (13), 106 (16), 89 (9), 77 (11), 56 (17).

C₁₃H₁₇N₃ (215,29) Ber. C 72,52 H 7,96 N 19,52% Gef. C 72,29 H 7,92 N 19,54%

1.6. 1,4-Dicyano-2-diäthylamino-3-methyl-cyclohexa-1,3-dien (**21**). 2,15 g (10 mmol) **20** wurden unter Stickstoff 30 Min. auf 130° erwärmt. Das resultierende gelbe Öl von **21** war nach DC. (Benzol/Essigester 9:1) einheitlich. – UV. (CH₃CN): λ_{max} 284 (3,95), 375 (3,47). – IR. (CHCl₃): 2195 (CN), 1613 (C=C konj.). – NMR. (60 MHz): 3,25 (*qa*, $J=7$, 2CH₃CH₂N); 2,40 (*s*, 2H-C(5), 2H-C(6)); 2,13 (*s*, CH₃-C(3)); 1,12 (*t*, $J=7$, 2CH₃CH₂N). – MS.: 215 (M⁺, 50), 201 (14), 200 (100), 187 (13), 186 (83), 172 (15), 159 (5), 145 (9), 143 (7), 134 (6), 131 (6), 116 (10), 106 (6), 104 (6), 89 (8), 77 (7), 56 (9), 52 (10).

2. Thermische Umlagerungen. – 2.1. Kinetik der Cope-Umlagerung der Hexa-1,5-diene **12** und **13** und der Hepta-1,5-diene (*E*)- und (*Z*)-**14** bzw. -**15**. Für analytische Versuche verwendete man, wenn nichts anderes vermerkt, gereinigte und i. HV. getrocknete Pyrexbömbchen (Volumen *ca.* 1,75 ml). In der Regel wurden 50 μl 5,1 · 10⁻² M Decanlösung der Substanz zusammen mit dem GC.-Standard mehrmals entgast und bei <10⁻³ Torr eingeschmolzen. Das für die thermischen Umlagerungen verwendete Decan (*Fluka*) wurde durch Alox (*Woelm*, basisch, Aktivitätsstufe I) filtriert und über Calciumhydrid unter Argon destilliert. Das Erhitzen (pro Temperaturpunkt 9–11 Proben) erfolgte in einem Siliconölthermostaten (Temperaturkonstanz von ± 0,1°). Die Reaktionen wurden gaschromatographisch verfolgt, indem man das Reaktionsgemisch direkt der GC.-Analyse unterwarf. Der Substanzverlust, bezogen auf internen Standard, betrug im allgemeinen < 5%.

2.1.1. 2,5-Dicyano-3-methyl-hexa-1,5-dien (**12**). Stammlösung von 18,4 mg **12** und 13,3 mg Tetradecan (*Fluka*) als Standard.-GC. an XF-1105-Kapillarkolonne. Die Geschwindigkeit der Abnahme von **12** wurde aus der Beziehung für eine Reaktion 1. Ordnung $k_{12} \cdot t = \ln [A_0]/[A]^{52}$, diejenige der Bildung von (*Z*)- bzw. (*E*)-2,5-Dicyano-1,5-heptadien ((*Z*)- bzw. (*E*)-**14**) aus der Beziehung für Parallelreaktionen 1. Ordnung⁵²) $[B] = [B_0] + k_1/k_{12} [A_0](1 - e^{-k_{12} \cdot t})$ bzw. $[C] = [C_0] + k_2/k_{12} [A_0](1 - e^{-k_{12} \cdot t})$ berechnet. Die Ergebnisse sind in *Tabelle 8* zusammengestellt (vgl. auch *Tab. 5*).

Tabelle 8. Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung von 2,5-Dicyano-3-methyl-hexa-1,5-dien (**12**) (in Decan)

Temperatur (°)	$k_{12} \cdot 10^6$ ^{a)} (s ⁻¹)	$k_1 \cdot 10^6$ ^{a)} (s ⁻¹)	$k_2 \cdot 10^6$ ^{a)} (s ⁻¹)
70,0	12,0 ± 0,4	11,0 ± 0,4	0,85 ± 0,03
80,0	33,5 ± 1,0	30,9 ± 1,2	2,5 ± 0,1
90,0	81,2 ± 2,5	73,3 ± 2,0	6,3 ± 0,2

a) Vgl. *Tab. 5* und Fussnote 52.

2.1.2. (*E*)- und (*Z*)-2,5-Dicyano-hepta-1,5-dien ((*E*)- und (*Z*)-**14**). Stammlösungen: 23,8 mg (*E*)-**14** und 15,7 mg Tetradecan als Standard in 2,29 g Decan bzw. 26,0 mg (*Z*)-**14** und 16,7 mg Tetradecan in 2,5 g Decan. GC. an XF-1105-Kapillarkolonne. Zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten wurde die Konzentration von **12** im Reaktionsgemisch als konstant angenommen (s. unten) und somit die Reaktion (*E*)-**14** ⇌ (*Z*)-**14** als Gleichgewichtsreaktion 1. Ordnung behandelt. Mit der Beziehung $\ln ([B_0] - [B_e]) / ([B] - [B_e]) = (k_Z + k_E)t$ (und analog für [*C*]; vgl. 2.1.1) erhielt man die in *Tabelle 9* aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten. Der Gehalt an **12** im Reaktionsgemisch betrug bei 130,0° 0,45–1,33%, bei 140° 0,54–1,33% und bei 150° 0,58–1,51%. Aus den Werten der *Tabellen 8* und *9* lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten k_3 ((*Z*)-**14** → **12**) und k_4 ((*E*)-**14** → **12**) berechnen (*Tab. 10*):

Tabelle 9. Geschwindigkeitskonstanten der (*E*) ⇌ (*Z*)- Umlagerung von (*E*)- und (*Z*)-2,5-Dicyano-hepta-1,5-dien ((*E*)- und (*Z*)-**14**) (in Decan)

Temperatur (°)	$k_Z \cdot 10^6$ ^{a)} (s ⁻¹)	$k_E \cdot 10^6$ ^{a)} (s ⁻¹)
130,0	2,69 ± 0,03 ^{b)}	10,2 ± 0,1 ^{b)}
	2,67 ± 0,03 ^{c)}	10,1 ± 0,1 ^{c)}
140,0	5,88 ± 0,06	21,7 ± 0,3
	5,91 ± 0,06	21,9 ± 0,3
150,0	12,74 ± 0,13	46,1 ± 0,5
	12,63 ± 0,13	45,7 ± 0,5

a) k_Z : (*Z*) → (*E*); k_E : (*E*) → (*Z*) (vgl. *Tab. 6*).

b) k_Z bzw. k_E aus (*Z*) → (*E*).

c) k_Z bzw. k_E aus (*E*) → (*Z*).

Tabelle 10. Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung von (*E*)- bzw. (*Z*)-2,5-Dicyano-hepta-1,5-dien ((*E*)- bzw. (*Z*)-**14**) in 2,5-Dicyano-3-methyl-hexa-1,5-dien (**12**) (in Decan)

Temperatur (°)	$k_3 \cdot 10^6$ ^{a)} (s ⁻¹)	$k_4 \cdot 10^6$ ^{a)} (s ⁻¹)
130,0	29,5	11,2
140,0	62,5	24,0
150,0	130,5	50,9

a) k_3 : (*Z*)-**14** → **12**; k_4 : (*E*)-**14** → **12** (siehe *Tab. 5*).

⁵²⁾ Näherung, da die Rückreaktion aus (*Z*)-**14** (k_3) bzw. (*E*)-**14** (k_4), die im verwendeten Temperaturbereich zwar sehr langsam ist, vernachlässigt wird. Für die Definition von k_1 , k_2 , k_3 und k_4 siehe *Tab. 5*; $k_{12} = k_1 + k_2$; $[A_0]$, $[B_0]$ bzw. $[C_0]$ = Konzentration von **12**, (*Z*)-**14** bzw. (*E*)-**14** zur Zeit $t = 0$; $[A]$, $[B]$ bzw. $[C]$ = Konzentration von **12**, (*Z*)-**14** bzw. (*E*)-**14** zur Zeit t .

für $B \rightleftharpoons C$ gilt: $d[B]/dt = -k_Z[B] + k_E[C]$; wenn $d[A]/dt \approx 0$, so gilt für $B \rightleftharpoons A \rightleftharpoons C$:

$$d[B]/dt = -k_Z/(k_1 + k_2) \cdot k_3 \cdot [B] + k_1/(k_1 + k_2) \cdot k_4 \cdot [C]$$

k_1 und k_2 wurden auf die Temperaturen 130,0, 140,0 bzw. 150,0° umgerechnet.

2.1.3. 2,5-Dimethoxycarbonyl-3-methyl-hexa-1,5-dien (**13**). Stammlösung von 18,0 mg **13** und 9,0 mg Pentadecan (*Fluka*) als Standard in 1,21 g Decan. GC. an OV-17-Kapillarkolonne. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden wie unter 2.1.1. berechnet und sind in *Tabelle 11* zusammengestellt.

Tabelle 11. Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung von 2,5-Dimethoxycarbonyl-3-methyl-hexa-1,5-dien (**13**) (in Decan)

Temperatur (°)	$k_{12} \cdot 10^{6a}$ (s ⁻¹)	$k_1 \cdot 10^{6a}$ (s ⁻¹)	$k_2 \cdot 10^{6a}$ (s ⁻¹)
50,0	4,1 ± 0,1	0,48 ± 0,05	3,7 ± 0,2
60,0	11,9 ± 0,4	1,5 ± 0,1	10,4 ± 0,6
70,0	35,5 ± 0,9	5,0 ± 0,3	30,0 ± 1,4

a) Vgl. *Tab. 5* und Fussnote 52.

2.1.4. (E)- und (Z)-2,5-Dimethoxycarbonyl-hepta-1,5-dien ((E)- und (Z)-**15**). Stammlösung von 28,5 mg (E)-**15** und 18,2 mg Pentadecan als Standard in 1,88 g Decan. GC. an XE-60-Kapillarkolonne. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden wie unter 2.1.2. angegeben erhalten und sind in *Tabelle 12* aufgeführt.

Tabelle 12. Geschwindigkeitskonstanten der (E) \rightleftharpoons (Z)- Umlagerung von (E)- und (Z)-2,5-Dimethoxycarbonyl-hepta-1,5-dien ((E)- und (Z)-**15**) (in Decan)

Temperatur (°)	$k_Z \cdot 10^{6a}$ (s ⁻¹)	$k_E \cdot 10^{6a}$ (s ⁻¹)	$k_3 \cdot 10^{6b}$ (s ⁻¹)	$k_4 \cdot 10^{6b}$ (s ⁻¹)
110,0	28,6 ± 0,3	3,16 ± 0,03	35,7	15,9
120,0	63,6 ± 0,7	7,64 ± 0,08	80,8	35,9
130,0	132,2 ± 1,5	17,3 ± 0,2	171,2	76,0

a) Vgl. Fussnote a von *Tab. 9*.

b) k_3 : (Z)-**15** → **13**; k_4 : (E)-**15** → **13** (vgl. *Tab. 5*).

2.1.5. Lösungsmittelabhängigkeit der thermischen Umlagerung von 2,5-Dicyano-hepta-1,5-dien (**14**) bei 140°. Je 5 Proben von Lösungen von (Z)-**14** ($5,1 \cdot 10^{-2}$ M) und Hexadecan (Standard) in Decan, Benzol, *o*-Dichlorbenzol, Pyridin und Acetonitril wurden auf 140° erhitzt (vgl. 2.1). Die ermittelten Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten sind in *Tabelle 6* aufgeführt.

2.2. Kontrollexperimente. – 2.2.1. Erhitzung von 2,5-Dicyano-3-methyl-hexa-1,5-dien (**12**) und (E)- und (Z)-2,5-Dicyano-hepta-1,5-dien ((E)- und (Z)-**14**) in Gegenwart von Pyrexpulver bzw. in Weichglasbombschen. $5,1 \cdot 10^{-2}$ M Lösungen der im Titel genannten Verbindungen in Decan mit Tetradecan als Standard wurden in Gegenwart von Pyrexpulver (ca. 4fache Vergrößerung der Glasoberfläche) und ohne Pyrexpulverzusatz auf 80° (**12**) bzw. 150° ((E)- und (Z)-**14**) erhitzt. Die Resultate sind in *Tabelle 13* zusammengestellt.

Eine $5,1 \cdot 10^{-2}$ M Lösung von (Z)-**14** in Decan mit Hexadecan als Standard wurde parallel in Pyrex- und Weichglas-(Blei-Pottasche-Glas, *Philips*)Bombschen auf 140° erhitzt. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten waren innerhalb der Fehlergrenzen identisch: $k(\text{Weichglas})/k(\text{Pyrex}) = 0,97 \pm 0,03$.

2.2.2. Erhitzung von 2,5-Dicyano-3-methyl-hexa-1,5-dien (**12**) und (E)- und (Z)-2,5-Dicyano-hepta-1,5-dien ((E)- und (Z)-**14**) in Gegenwart von Hydrochinon bzw. Probucol. Lösungen von **12** bzw.

Tabelle 13. Erhitzung von 2,5-Dicyano-3-methyl-hexa-1,5-dien (**12**) und (E)- und (Z)-2,5-Dicyano-hepta-1,5-dien ((E)- und (Z)-**14**) in Gegenwart von Pyrexpulver in Decan auf 80 bzw. 150°

Verbindung	Temp. (°)	Reaktionsdauer (Std.)	Isomerenzusammensetzung (%)					
			ohne Pyrexpulver			mit Pyrexpulver		
			12	(Z)- 14	(E)- 14	12	(Z)- 14	(E)- 14
12	80	12	20,8	73,5	5,7	19,8	74,2	6,0
		65	0,8	91,8	7,4	0,8	91,5	7,7
(Z)- 14	150	5	1,4	84,5	14,1	1,4	84,4	14,2
		15	1,4	78,1	20,5	1,4	78,1	20,5
(E)- 14	150	5	1,0	50,7	48,3	1,2	51,3	47,5
		15	1,4	73,9	24,7	1,3	74,3	24,4

(E)- und (Z)-**14** in Decan (vgl. 2.2.1) wurden in Gegenwart eines 5- bis 10fachen Überschusses an Hydrochinon erhitzt; Resultate: siehe Tabelle 14.

Tabelle 14. Erhitzung von 2,5-Dicyano-3-methyl-hexa-1,5-dien (**12**) und (E)- und (Z)-2,5-Dicyano-hepta-1,5-dien ((E)- und (Z)-**14**) in Gegenwart von Hydrochinon in Decan auf 80 bzw. 150°

Verbindung	Temp. (°)	Reaktionsdauer (Std.)	Isomerenzusammensetzung (%)					
			ohne Hydrochinon			mit Hydrochinon		
			12	(Z)- 14	(E)- 14	12	(Z)- 14	(E)- 14
12	80	12	20,8	73,5	5,7	20,2	73,9	5,9
		65	0,8	91,8	7,4	0,8	91,7	7,5
(Z)- 14	150	5	1,4	84,5	14,1	1,3	84,2	14,5
		15	1,4	78,1	20,5	1,3	77,9	20,8
(E)- 14	150	5	1,0	50,7	48,3	1,0	53,2	45,8
		15	1,4	73,9	24,7	1,3	74,7	24,0

Eine Lösung von (Z)-**14** in Decan (vgl. 2.2.1) wurde in Gegenwart einer äquimolaren Menge Probuco parallel mit Probuco-freier Lösung erhitzt; Resultat: siehe Tabelle 15.

Tabelle 15. Erhitzung von (Z)-2,5-Dicyano-hepta-1,5-dien ((Z)-**14**) in Gegenwart von Probuco (in Decan) auf 140°

Reaktionsdauer (Std.)	Isomerenzusammensetzung (%)					
	ohne Probuco			mit Probuco		
	12	(Z)- 14	(E)- 14	12	(Z)- 14	(E)- 14
2	1,3	94,5	4,2	1,3	93,0	5,7
6,2	1,2	88,4	10,4	1,2	86,4	12,4
18,4	1,1	80,3	18,6	1,1	79,1	19,8

2.2.3. Abfangexperimente mit (Z)-2,5-Dicyano-hepta-1,5-dien ((Z)-**14**): Erhitzung in Gegenwart von Sauerstoff. Eine 0,51M Lösung von (Z)-**14** in Benzol wurde in Gegenwart von 2 Mol.-Äquiv. Sauerstoff im Pyrexbömbchen (bei Normaldruck abgeschmolzen) erhitzt und nach Zugabe einer definierten Menge einer Lösung von Tetradecan (Standard) in Benzol gas-chromatographisch analysiert. Die Ergebnisse sind, zusammen mit den Resultaten der parallel ausgeführten Blindversuche, in Tabelle 16 aufgeführt.

Tabelle 16. Erhitzung von (Z)-14 in Benzol in Gegenwart von Sauerstoff auf 140°

Reaktionsdauer (Std.)	ohne O ₂			Subst. Stand.	mit O ₂			Subst. Stand.
	Isomerenzusammensetzung				Isomerenzusammensetzung			
	(%)	(Z)-14	(E)-14		(%)	(Z)-14	(E)-14	
2	1,2	92,5	6,3	≈ 1	1,2	92,4	6,4	0,65
6	1,2	84,9	13,9	≈ 1	1,1	84,5	14,4	0,63
48	–	–	–		1,1	75,7	23,2	0,59

Neben den Piken der Isomeren **12** bzw. (E)- und (Z)-**14** und dem Standard wurden gas-chromatographisch drei weitere Pike von ca. 1,45, 1,2 und 1,0% von unbekanntem Verbindungen nachgewiesen.

Erhitzung in Gegenwart von Benzaldehyd. Eine $5,1 \cdot 10^{-2}$ M Lösung von (Z)-**14** in Decan mit Hexadecan als Standard wurde in Gegenwart von 1 bzw. 10 Mol.-Äquiv.-Benzaldehyd 18 Std. auf 140° erhitzt. Die gas-chromatographisch ermittelte Isomerenzusammensetzung entsprach derjenigen der Benzaldehyd-freien Reaktion; es traten im GC. keine zusätzlichen Pike auf. Das Substanz/Standard-Verhältnis änderte sich während der Reaktion nahezu nicht.

Erhitzung in Gegenwart von Acetylendicarbonsäuredimethylester. Eine 0,25M Lösung von (Z)-**14** in Acetylendicarbonsäuredimethylester wurde parallel mit reinem Acetylendicarbonsäuredimethylester 90 Min. auf 140° erhitzt. Die GC.-Analyse der braun gefärbten Reaktionslösung ergab neben den Piken von **12** und (E)- und (Z)-**14** nur solche, die bei der Blindprobe ebenfalls auftraten.

Erhitzung in Gegenwart von Fumarsäuredimethylester. Eine $5,1 \cdot 10^{-2}$ M Lösung von (Z)-**14** in Benzol mit Hexadecan als Standard wurde in Gegenwart von 10 Mol.-Äquiv. Fumarsäuredimethylester 19 Std. auf 140° erhitzt. Die gas-chromatographische Analyse ergab die gleiche Isomerenzusammensetzung sowie das gleiche Substanz/Standard-Verhältnis wie die Blindprobe.

2.3. Kinetik der Ringöffnungsreaktion von 1,4-Dicyano-2-diäthylamino-3-methyl-bicyclo[2.2.0]hex-2-en (**20**)⁵³). Die zeitliche Änderung der ¹H-Resonanzen der Methylgruppe an C(3) in der Ausgangssubstanz (**20**) und im Produkt (**21**) einer ca. 0,5M Lösung von **20** in Octadeuteriotoluol wurde im Temperaturbereich von 70–95° (Luft-temperierter Probenhalter, Gerät: Varian A60D) verfolgt. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung und die daraus resultierenden Aktivierungsparameter betragen:

Temperatur	°C	70	75	80	85	90	95
$k \cdot 10^4$	s ⁻¹	1,39	2,32	3,85	5,87	10,78	16,23

$$E_a = 24,9 \pm 0,6 \text{ kcal/mol}$$

$$\log A = 11,98 \pm 0,35$$

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) R. Wehrli, D. Belluš, H.-J. Hansen & H. Schmid, Nachr. Chem. und Technik 24, 394 (1976); b) *idem*, Chimia 30, 416 (1976).
- [2] R. B. Woodward & R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. 8, 781 (1969).
- [3] D. C. Wigfield & K. Taymaz, Tetrahedron Letters 1975, 3121.
- [4] D. C. Wigfield, S. Feiner, G. Malbacho & K. Taymaz, Tetrahedron 30, 2949 (1974).
- [5] W. R. Dolbier, Jr. & G. J. Mancini, Tetrahedron Letters 1975, 2141.
- [6] a) J. A. Berson & M. Jones, Jr., J. Amer. chem. Soc. 86, 5017, 5019 (1964); b) G. Zimmermann, D. Zschummel, W. Stephan & R. Weise, J. prakt. Chem. 314, 483 (1972); c) T. C. Shields, W. E.

⁵³) Wir danken Herrn Dr. G. Rist, Ciba-Geigy AG, Basel, für die NMR.-Messungen.

- Billups & A. R. Lepley*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 4749 (1968); d) *M. Jones, Jr., M. E. Hendrick, J. C. Gilbert & J. R. Butler*, *Tetrahedron Letters* **1970**, 845; e) *L. A. Paquette & M. J. Kukla*, *J. Amer. chem. Soc.* **94**, 6874 (1972); f) *M. Arai & R. J. Crawford*, *Canad. J. Chemistry* **50**, 2158 (1972); g) *T. Sasaki, S. Eguchi & M. Ohno*, *J. org. Chemistry* **37**, 466 (1972); h) *W. Pickenhagen, F. Näf, G. Ohloff, P. Müller & J.-C. Periberger*, *Helv.* **56**, 1868 (1973); i) *J. E. Baldwin & C. Ullenius*, *J. Amer. chem. Soc.* **96**, 1542 (1974); j) *W. R. Dolbier, Jr., O. T. Garza & B. H. Al-Sader*, *J. Amer. chem. Soc.* **97**, 5038 (1975).
- [7] *W. Adam, H. Fischer, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, H. Schmid & H.-R. Waespe*, *Angew. Chem.* **85**, 669 (1973); *ibid.* *Int. Ed.* **12**, 662 (1973); *H. Fischer, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, H. Paul, H. Schmid & H.-R. Waespe*, *Helv.* in Vorbereitung; vgl. *H.-R. Waespe*, Dissertation, Universität Zürich 1974; *D. P. Kelly, J. T. Pinhey & R. D. G. Rigby*, *Austral. J. Chemistry* **22**, 977 (1969).
- [8] *M. J. Goldstein & M. S. Benzon*, *J. Amer. chem. Soc.* **94**, 5119 (1972).
- [9] *A. H. Fainberg & W. T. Miller Jr.*, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 4170 (1957); vgl. auch *M. Prober & W. T. Miller Jr.*, *ibid.* **71**, 598 (1949).
- [10] *H. Klein*, Dissertation, Universität Köln 1976.
- [11] *I. L. Karle, J. Karle, T. B. Owen, R. W. Broge, A. H. Fox & J. L. Hoard*, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 2523 (1964); *W. J. Feast, W. K. R. Musgrave & W. E. Preston*, *J. chem. Soc. Perkin I*, **1972**, 1527.
- [12] *C. Steel, R. Zand, P. Hurwitz & S. G. Cohen*, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 679 (1964).
- [13] *R. Srinivasan*, *Int. J. chem. Kinet.* **1**, 133 (1969).
- [14] *R. Srinivasan & A. A. Levi*, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 3363 (1963).
- [15] *H.-D. Martin*, *Nachr. Chem. Techn.* **22**, 412 (1974).
- [16] *W. R. Roth & G. Erker*, *Angew. Chem.* **85**, 510 (1973); *W. R. Roth, M. Heiber & G. Erker*, *Angew. Chem.* **85**, 511 (1973); *W. R. Roth*, Herbstversammlung der Ges. Deutsch. Chem. Sept. 1975; *W. Grimme & H.-J. Rother*, *Angew. Chem.* **85**, 512 (1973).
- [17] *R. Gompper*, priv. Mitteilung 1975; *R. Gompper & W.-R. Ulrich*, *Angew. Chem.* **88**, 298, 300 (1976).
- [18] a) *E. W. Yankee, F. D. Badaea, N. E. Howe & D. J. Cram*, *J. Amer. chem. Soc.* **95**, 4210 (1973); b) *E. W. Yankee, B. Spencer, N. E. Howe & D. J. Cram*, *ibid.* **95**, 4220 (1973); *N. E. Howe, E. W. Yankee & D. J. Cram*, *ibid.* **95**, 4230 (1973); vgl. auch *A. B. Chmurny & D. J. Cram*, *ibid.* **95**, 4237 (1973).
- [19] *I. Karle, J. Flippen, R. Huisgen & R. Schug*, *J. Amer. chem. Soc.* **97**, 5285 (1975); *R. Huisgen, R. Schug & G. Steiner*, *Bull. Soc. chim. France* **1976**, 1813.
- [20] *L. Claisen & E. Tietze*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **58**, 275 (1925).
- [21] *A. C. Cope & E. M. Hardy*, *J. Amer. chem. Soc.* **62**, 441 (1940).
- [22] *N. T. Anh*, «Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung», Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1972.
- [23] *L. Salem*, *Accounts chem. Res.* **4**, 322 (1971).
- [24] *J. W. McIver, Jr.*, *J. Amer. chem. Soc.* **94**, 4782 (1972); *R. E. Stanton & J. W. McIver, Jr.*, *ibid.* **97**, 3632 (1975); *A. Komornicki & J. W. McIver, Jr.*, *ibid.* **98**, 4553 (1976).
- [25] *M. J. S. Dewar*, *Chemistry in Britain* **11**, 97 (1975).
- [26] *M. J. S. Dewar*, *Angew. Chem.* **83**, 859 (1971); vgl. auch *H. E. Zimmerman*, *Accounts chem. Res.* **4**, 272 (1971).
- [27] *L. Salem*, *Science* **191**, 822 (1976).
- [28] *H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Tetrahedron* **30**, 1959 (1974).
- [29] *W. v. E. Doering, V. G. Toscano & G. H. Beasley*, *Tetrahedron* **27**, 5299 (1971).
- [30] *C. A. Grob, H. Link & P. W. Schiess*, *Helv.* **46**, 483 (1963).
- [31] *J. D. Cox & G. Pilcher*, 'Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds', Academic Press, London 1970.
- [32] a) *S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, R. Shaw & R. Walsh*, *Chem. Rev.* **69**, 279 (1969); b) *H. E. O'Neal & S. W. Benson* in *J. K. Kochi's 'Free Radicals'*, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1973, Vol. 2, S. 275.
- [33] *L. Salem & C. Rowland*, *Angew. Chem.* **84**, 86 (1972); *M. J. S. Dewar & S. Kirschner*, *J. Amer. chem. Soc.* **96**, 5246 (1974).
- [34] *R. G. Bergman* in *J. K. Kochi's 'Free Radicals'*, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1973, Vol. 1, S. 191 ff.
- [35] *G. Jones II*, *J. chem. Educ.* **51**, 175 (1974).

- [36] *R. Hoffmann, S. Swaminathan, B. G. Odell & R. Gleiter*, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 7091 (1970).
- [37] *G. A. Segal*, *J. Amer. chem. Soc.* **96**, 7892 (1974).
- [38] *P. J. Robinson & K. A. Holbrook*, 'Unimolecular Reactions', Wiley-Interscience, London 1972.
- [39] Specialist Periodical Report, Reaction Kinetics, The Chemical Society, London 1975, Vol. 1.
- [40] *E. M. Engler, J. D. Andose & P. v. R. Schleyer*, *J. Amer. chem. Soc.* **95**, 8005 (1973) und dort zitierte Literatur.
- [41] *P. v. R. Schleyer, J. E. Williams & K. R. Blanchard*, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 2377 (1970).
- [42] *E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal & G. A. Morrison*, 'Conformational Analysis', Interscience Publ., New York 1965.
- [43] *S. Ogawa & R. W. Fessenden*, *J. chem. Physics* **41**, 994 (1964).
- [44] *L. N. Ferguson*, 'Highlights of Alicyclic Chemistry', Franklin Publ. Comp., Palisade N. J. 1973, Part I, S. 78.
- [45] *K. Buchholz & K. Kirchner*, *Naturw.* **56**, 515 (1969); *K. Kirchner & K. Buchholz*, *Angew. makromol. Chemie* **13**, 127 (1970).
- [46] *G. Jones II & V. L. Chow*, *J. org. Chemistry* **39**, 1447 (1974).
- [47] *A. Padwa, W. Koehn, J. Masaracchia, C. L. Osborn & D. J. Trecker*, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 3633 (1971).
- [48] *J. Leitich*, *Angew. Chem.* **81**, 929 (1969).
- [49] *M. J. S. Dewar*, 'The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry', McGraw-Hill Book Comp., Inc., New York 1969, Abschnitte 6.7 und 6.16.
- [50] *A. S. Rodgers, M. C. R. Wu & L. Kuitu*, *J. phys. Chemistry* **76**, 918 (1972).
- [51] *S. W. Benson*, *J. chem. Educ.* **42**, 502 (1965).
- [52] *K. W. Egger & A. T. Cocks*, *Helv.* **56**, 1537 (1973).
- [53] *K. D. King & R. D. Goddard*, *J. Amer. chem. Soc.* **97**, 4504 (1975).
- [54] *Z. B. Alfassi & D. M. Golden*, *Int. J. chem. Kinet.* **5**, 295 (1973).
- [55] *Z. B. Alfassi, D. M. Golden & S. W. Benson*, *Int. J. chem. Kinet.* **5**, 155 (1973).
- [56] *K. D. King & R. D. Goddard*, *Int. J. chem. Kinet.* **7**, 837 (1975).
- [57] *J. A. Kerr*, *Chem. Rev.* **66**, 465 (1966).
- [58] *K. D. King & R. D. Goddard*, *J. phys. Chemistry* **80**, 546 (1976).
- [59] *Y. Gonen (Geliebter), A. Horowitz & L. A. Rajbenbach*, *J. chem. Soc. Faraday Trans. I* **1976**, 901.
- [60] *H. M. Frey & D. C. Montague*, *Trans. Faraday Soc.* **64**, 2369 (1968).
- [61] *E. N. Cain & R. K. Solly*, *J. Amer. chem. Soc.* **95**, 4791 (1973).
- [62] *E. N. Cain & R. K. Solly*, *J. Amer. chem. Soc.* **95**, 7884 (1973); *R. K. Solly & E. N. Cain*, *Int. J. chem. Kinet.* **8**, 563 (1976).
- [63] *P. Vittorelli, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Helv.* **58**, 1293 (1975).
- [64] *R. J. Crawford & T. R. Lynch*, *Canad. J. Chemistry* **46**, 1457 (1968).
- [65] *L. B. Rodewald & C. H. De Puy*, *Tetrahedron Letters* **1964**, 2951.
- [66] *D. A. Luckraft & P. J. Robinson*, *Int. J. chem. Kinet.* **5**, 137 (1973).
- [67] *W. v. E. Doering, G. Horowitz & K. Sachdev*, *Tetrahedron* **33**, 273 (1977).
- [68] *P. C. Beadle, D. M. Golden, K. D. King & S. W. Benson*, *J. Amer. chem. Soc.* **94**, 2943 (1972).
- [69] *K. D. King & R. D. Goddard*, *Int. J. chem. Kinet.* **7**, 109 (1975).
- [70] *S. F. Sarnar, D. M. Gale, H. K. Hall, Jr., & A. B. Richmond*, *J. phys. Chemistry* **76**, 2817 (1972).
- [71] *D. Belluš & G. Rist*, *Helv.* **57**, 194 (1974).
- [72] *H.-D. Martin & D. Belluš*, Publikation in Vorbereitung.
- [73] a) *H.-D. Martin & M. Hekman*, *Angew. Chem.* **85**, 615 (1973); b) *H.-D. Martin & M. Hekman*, *Angew. Chem.* **88**, 447 (1976).
- [74] *M. J. Goldstein, R. S. Leight & M. S. Lipton*, *J. Amer. chem. Soc.* **98**, 5717 (1976).
- [75] *R. Criegee, D. Seebach, R. E. Winter, B. Börtetzen & H.-A. Brune*, *Chem. Ber.* **98**, 2339 (1965).
- [76] *F. van Rantwijk & H. v. Bekkum*, *Tetrahedron Letters* **1976**, 3341.
- [77] *D. Seebach*, *Chem. Ber.* **97**, 2953 (1964).
- [78] *B. K. Bandlish, A. W. Garner, M. L. Hodges & J. W. Timberlake*, *J. Amer. chem. Soc.* **97**, 5856 (1975).
- [79] *P. S. Engel & D. J. Bishop*, *J. Amer. chem. Soc.* **97**, 6754 (1975).
- [80] *R. J. Crawford & M. Ohno*, *Canad. J. Chemistry* **52**, 3134 (1974).
- [81] *M. Schneider & H. Strohäcker*, *Tetrahedron* **32**, 619 (1976).

- [82] C. H. R \ddot{u} chardt & H.-D. Beckhaus, priv. Mitteilung, Okt. 1975; H.-D. Beckhaus, Dissertation, Universität Freiburg 1975.
- [83] D. Bellu \mathring{s} , K. v. Bredow, H. Sauter & C. D. Weis, Helv. 56, 3004 (1973).
- [84] W. H. Perkin, Jr., J. chem. Soc. 65, 950 (1894); F. B. Kipping & J. J. Wren, J. chem. Soc. 1957, 1733; E. Vogel, O. Roos & K.-H. Disch, Liebigs Ann. Chem. 653, 55 (1962); D. Seebach, Chem. Ber. 97, 2953 (1964); H.-D. Scharf & F. Korte, Chem. Ber. 98, 764 (1965); R. N. McDonald & R. R. Reitz, J. org. Chemistry 37, 2418 (1972).
- [85] D. H. Williams & I. Fleming, Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung, 3. Aufl., G. Thieme Verlag, Stuttgart 1975, S. 140; H. G \ddot{u} nther, NMR.-Spektroskopie, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1973, S. 105.
- [86] D. E. McGreer, B. D. Page & D. P. Kaushal, Canad. J. Chemistry 51, 1239 (1973).
- [87] H. Brouwer & J. B. Stothers, Canad. J. Chemistry 50, 601 (1972).
- [88] J. N. Butler & G. J. Small, Canad. J. Chemistry 41, 2492 (1963).
- [89] A. L \ddot{o} ffler, R. J. Pratt, H. P. R \ddot{u} esch & A. S. Dreiding, Helv. 53, 383 (1970).
- [90] F. H. Westheimer in M. S. Newman's 'Steric Effects in Organic Chemistry', J. Wiley & Sons, Inc., New York 1956, S. 523.
- [91] H. M. Frey & R. K. Solly, Trans. Faraday Soc. 64, 1858 (1968).
- [92] J. A. Berson, D. M. McDaniel, L. R. Corwin & J. H. Davis, J. Amer. chem. Soc. 94, 5508 (1972); M. S. Platz & J. A. Berson, ibid. 98, 6743 (1976).
- [93] C. Reichardt, «L \ddot{o} sungsmittelleffekte in der organischen Chemie», Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1969.
- [94] D. C. Wigfield & S. Feiner, Canad. J. Chemistry 48, 855 (1970); H. M. Frey & D. C. Montague, Trans. Faraday Soc. 64, 2369 (1968); W. N. White & E. F. Wolfarth, J. org. Chemistry 35, 2196 (1970); J. A. Miller & C. M. Scrimgeour, J. chem. Soc. Perkin II 1973, 1137.
- [95] J. L. M. A. Schlatmann, J. Pot & E. Havinga, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 83, 1173 (1964).
- [96] R. Criegee, D. Seebach, R. E. Winter, E. B \ddot{o} rretzen, & H.-A. Brune, Chem. Ber. 98, 2339 (1965).
- [97] H. Wollweber, «Diels-Alder-Reaktion», G. Thieme Verlag, Stuttgart 1972.
- [98] M. J. S. Dewar & L. E. Wade, J. Amer. chem. Soc. 95, 290 (1973); ibid. im Druck.
- [99] A. Viola, A. J. Padilla, D. M. Lennox, A. Hecht & R. J. Proverb, Chem. Commun. 1974, 491.
- [100] E. N. Cain & R. K. Solly, Austral. J. Chemistry 25, 1443 (1972).
- [101] H. M. Frey & R. Walsh, Chem. Rev. 69, 103 (1969).
- [102] M. Schneider, Angew. Chem. 87, 717 (1975).
- [103] M. Arai & R. J. Crawford, Canad. J. Chemistry 50, 2158 (1972).
- [104] H. G \ddot{u} nther, J.-B. Pawliczek, J. Ulmen & W. Grimme, Chem. Ber. 108, 3141 (1975); R. Bicker, H. Kessler & W. Ott, ibid. 108, 3151 (1975).
- [105] H. Kessler & W. Ott, J. Amer. chem. Soc. 98, 5014 (1976).
- [106] a) W. v. E. Doering, B. M. Ferrier, E. T. Fossel, J. H. Hartenstein, M. Jones, Jr., G. Klumpp, R. M. Rubin & M. Saunders, Tetrahedron 23, 3943 (1967); b) R. Bicker, H. Kessler, A. Steigel & W. D. Stohrer, Chem. Ber. 108, 2708 (1975).
- [107] L. Birladeanu, D. L. Harris & S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. 92, 6387 (1970).
- [108] W. Grimme & K. Seel, Angew. Chem. 85, 514 (1973).
- [109] A. Busch & H. M. R. Hoffmann, Tetrahedron Letters 1976, 2379.
- [110] V. A. Mironov, T. M. Fadeeva & A. A. Akhrem, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Chim. 1968, 436; cf. Chem. Abstr. 69, 66669 (1968).
- [111] R. B. Woodward & T. J. Katz, Tetrahedron 5, 70 (1959); I. R. Bellobono, P. G. Beltrame, M. Cattania & M. Simonetta, ibid. 26, 4407 (1970).
- [112] J. A. Berson & E. J. Walsh, J. Amer. chem. Soc. 90, 4730 (1968); vgl. auch S. J. Rhoads & N. R. Raulins, Org. React. 22, 1 (1975).
- [113] D. A. Evans & A. M. Golob, J. Amer. chem. Soc. 97, 4765 (1975).
- [114] H. M. Frey & R. K. Solly, Trans. Faraday Soc. 65, 1372 (1969).
- [115] R. P. Lutz, S. Bernal, R. J. Boggio, R. O. Harris & M. W. McNicholas, J. Amer. chem. Soc. 93, 3985 (1971).
- [116] E. G. Foster, A. C. Cope & F. Daniels, J. Amer. chem. Soc. 69, 1893 (1947); vgl. auch D. C. Wigfield & K. Taymaz, Canad. J. Chemistry 53, 3591 (1975).
- [117] D. Y. Curtin & R. J. Crawford, J. Amer. chem. Soc. 79, 3156 (1957).

- [118] *H. Schmid, J. Zsindely & H.-J. Hansen*, XXIIIrd International Congress of Pure and Applied Chemistry, Special Lectures, Butterworths, London 1971, vol. 1, S. 251.
- [119] *P. Vittorelli, J. Peter-Katalinić, G. Mukherjee-Müller, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Helv.* **58**, 1379 (1975).
- [120] *F. W. Schuler & G. W. Murphy*, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 3155 (1950).
- [121] *F. Vögtle & E. Goldschmitt*, *Angew. Chem.* **86**, 520 (1974).
- [122] *F. Vögtle & E. Goldschmitt*, *Chem. Ber.* **109**, 1 (1976).
- [123] *H. Heimgartner, H.-J. Hansen & H. Schmid* in «Iminium Salts in Organic Chemistry», H. Böhme und H. G. Viehe, eds., Vol. 9 in the series 'Advances in Org. Chemistry' (E. C. Taylor, ed.), Wiley – Interscience, New York 1976, Part 2, im Druck.
- [124] *W. Rieder & H. Schmid*, *Helv.* in Vorbereitung.
- [125] *A. J. H. Labuschagne, C. J. Meyer, H. S. C. Spies & D. F. Schneider*, *J. chem. Soc. Perkin I* **1975**, 2129.
- [126] *M. J. Goldstein & M. S. Benzon*, *J. Amer. chem. Soc.* **94**, 7147 (1972).
- [127] *N. L. Allinger & L. A. Freiberg*, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 5028 (1961); *N. L. Allinger & D. H. Wertz*, *Rev. latinoamer. quim.* **4**, 127 (1973).
- [128] *C. A. Grob & P. W. Schiess*, *Angew. Chem.* **79**, 1 (1967); *C. A. Grob*, *ibid.* **81**, 543 (1969); **88**, 621 (1976).
- [129] *J. A. Marshall*, *Synthesis* **1971**, 229.
- [130] *G. O. Schenck & R. Steinmetz*, *Chem. Ber.* **96**, 520 (1963); *W. G. Dauben & D. L. Whalen*, *Tetrahedron Letters* **1966**, 3743; *P. E. Eaton & K. Nyi*, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 2786 (1971); *W. Dittmar, G. Heinrichs, A. Steigel, T. Troll & J. Sauer*, *Tetrahedron Letters* **1970**, 1623.
- [131] *G. Ginsburg*, «Propellanes», Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1975.
- [132] *L. A. Paquette & J. A. Schwartz*, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 3215 (1970).
- [133] *E. Vogel*, *Angew. Chem.* **66**, 640 (1954); *Liebigs Ann. Chem.* **615**, 14 (1958).
- [134] *W. P. Hauser & W. D. Walters*, *J. phys. Chemistry* **67**, 1328 (1963); *R. W. Carr, Jr. & W. D. Walters*, *ibid.* **69**, 1073 (1965).
- [135] *W. R. Roth & M. Martin*, *Tetrahedron Letters* **1967**, 3865.
- [136] *P. Lahr*, Dissertation, Ruhr-Universität, Bochum 1973.
- [137] *A. Sinnema, F. van Rantwijk, A. J. de Koning, A. M. van Wijk & H. van Bekkum*, *Chem. Commun.* **1973**, 364; *Tetrahedron* **32**, 2269 (1976).
- [138] *P. A. Wender & J. C. Lechleiter*, *J. Amer. chem. Soc.* **99**, 267 (1977); *L. A. Paquette & M. J. Carmody*, *ibid.* **98**, 8175 (1976); *G. L. Lange, M.-A. Huggins & E. Neidert*, *Tetrahedron Letters* **1976**, 4409.
- [139] *K. Grob*, *Helv.* **48**, 1362 (1965); **51**, 718 (1968).
- [140] *D. Belluš, H.-C. Mez, G. Rihs & H. Sauter*, *J. Amer. chem. Soc.* **96**, 5007 (1974).