

## 185. Zur Lenkung der intramolekularen *Diels-Alder*-Reaktion von Cyclopentadienen mit olefinischen Substituenten<sup>1)</sup>

von Olof Wallquist, Max Rey und André S. Dreiding\*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

Herrn Prof. Dr. E. Lederer zu seinem 75. Geburtstag gewidmet

(9.VI.83)

---

On the Course of the Intramolecular *Diels-Alder*-Reaction of Cyclopentadienes with Olefinic Substituents

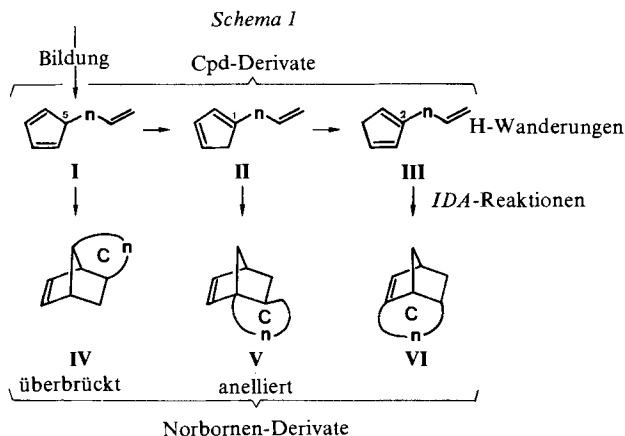
### Summary

The 1:3 mixture of 4-bromobicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-one and -7-one (**1/2**), available by *N*-bromosuccinimide bromination of bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-one, reacted rapidly with the organo-magnesium and -zinc reagents **3**, **10a**, **10b** and **10d** by cyclobutanone ring opening and bromide ion expulsion to give the 5-substituted cyclopentadienes **5**, **12a**, **12b/12c**, and **12d** as non-isolated intermediates. Further transformation occurred *in situ* either by a direct intramolecular *Diels-Alder* reaction (*path a*) or by a [1,5]-H-migration prior to the intramolecular *Diels-Alder* reaction (*path b*). The intermediate **5** followed only *path a* to give the bridged norbornene derivative **7**, the intermediates **12a**, **12b** and **12c** followed only *path b* to give the annellated norbornene derivatives **15a**, **15b** and **15c**, respectively, and the intermediate **12d** followed both paths to give the bridged **14d** and the annellated norbornene derivative **15d** (in the ratio of about 1.4:1). These observations are discussed in terms of the relative velocities of [1,5]-H-migrations and intramolecular *Diels-Alder* reactions. The major conclusions are: 1) bridged norbornene derivatives with a six-membered ring C (such as **14d**) can be prepared by an intramolecular *Diels-Alder* reaction from 5-alkenyl-cyclopentadienes **12**, as long as the dienophilic double bond is activated by an appropriate substituent (as in **12d**); 2) such 5-alkenyl-cyclopentadienes **12** are available from the reaction of the bromo-bicycloheptenones **1/2** with suitable C-nucleophiles **10**.

---

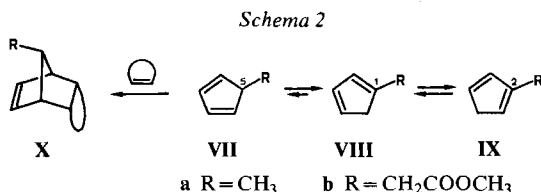
**1. Einleitung.** – Zur Synthese von tricyclischen Norbornen-Derivaten sind u. a. intramolekulare *Diels-Alder*-Reaktionen (kurz *IDA*-Reaktionen) von Cyclopentadienen (Cpd) **I-III** mit einer ungesättigten Seitenkette (*Schema 1*) verwendet worden [1-4]. Bei den bisher eingesetzten Längen der Kette zwischen Dienophil und Dien ( $n=2-4$ ) in den Ausgangsverbindungen sind nur zwei Produkttypen gefunden worden, nämlich die «überbrückten» (**IV** aus **I**) und die «anellierten»

<sup>1)</sup> Aus der Dissertation von O. W., Universität Zürich, 1982.



Norbornen-Derivate (V aus II) (vgl. [1-4]). Die Übergangszustände zu den anderen denkbaren Produkten, zum «anti-Bredt-Produkt» (VI aus III) und zu den anderen Stereoisomeren von IV und V, dürften erheblich gespannter sein, als diejenigen zu IV und V.

Weiterhin ist bekannt, dass aus I-III mit  $n=3$  oder 4 nur die anellierten Norbornen-Derivate V (Ring C fünf- oder sechsgliedrig) [1-3], mit  $n=2$  jedoch nur die überbrückten Norbornen-Derivate IV (Ring C fünfgliedrig) [1] [4] entstehen. In den erwähnten Arbeiten ist die IDA-Reaktion bei  $155^\circ$  bis  $250^\circ$  während 1 bis 50 Std. ausgeführt worden [1-4], Bedingungen unter denen die [1,5]-H-Verschiebungen (kurz H-Wanderungen) in Alkylcyclopentadienen (Schema 2) bekannterweise<sup>2)</sup> sehr rasch vor sich gehen. Dies lässt die Möglichkeit offen, dass die Bildung von IV oder V allein durch die relative Spannung in den zwei Übergangszuständen der beiden IDA-Reaktionen kontrolliert ist, wobei die Bildung von V im allgemeinen, z. B. für  $n=3$  und 4, begünstigt ist, für  $n=2$  jedoch wegen der Entstehung eines viergliedrigeren Ringes ungünstig ist.



Solange die IDA-Reaktionen in solchen Systemen langsamer ablaufen als die H-Wanderungen, dürfte die Herstellung eines überbrückten Norbornen-Derivates IV nur für  $n=2$  möglich sein. Es wäre aber von synthetischem Interesse<sup>3)</sup>, auf

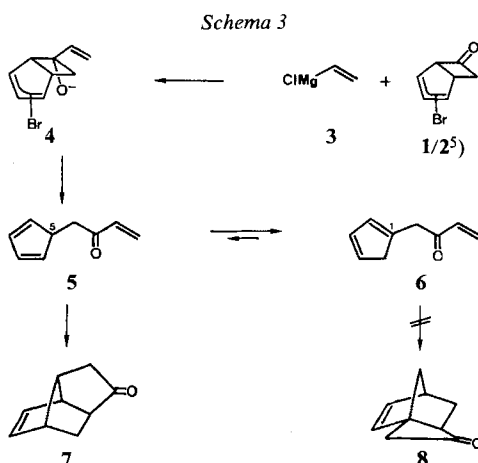
<sup>2)</sup> Zum Beispiel beträgt die Halbwertszeit der Umwandlung von 5-Methyl- (VIIa) und 5-Methoxycarbonylmethyl-cyclopentadien (VIIb) in die entsprechenden 1-Isomere VIII 15 Min. [5] bzw. 1 Std. [6] bei  $25-28^\circ$ . Die weitere Isomerisierung des 1- und 2-Isomers von Methylcyclopentadien (VIIIa und IXa) führt nach 2-3 Tagen zu einem ca. (1:1)-Gleichgewicht [7].

<sup>3)</sup> Naturstoffe mit überbrückten Norbornen-Gerüsten (IV,  $n=3$  bzw. 4) sind Sativen, Sinnularen bzw. Longifolen.

diesem Wege auch überbrückte Norbornen-Derivate **IV** mit  $n=3$  und  $4$  herstellen zu können, ein verschiedentlich anvisiertes [2], aber nie erreichtes Ziel.

Wir beschäftigen uns hier mit der Frage, ob die *IDA*-Reaktion von **I** nach **IV** durch dienophile Aktivierung der Seitenketten-Doppelbindung so beschleunigt werden kann, dass sie mit der H-Wanderung von **I** nach **II** zu konkurrieren vermag<sup>4)</sup>. Für die Herstellung von **I** untersuchten wir eine Erweiterung der im vorangehenden Artikel [8] beschriebenen Methode zur nukleophilen Ringöffnung der Brombicycloheptenone **1/2**<sup>5)</sup>.

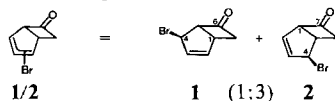
**2. Synthese des überbrückten Norbornen-Derivates 7.** – Beim Einsatz von Vinylmagnesiumchlorid (**3**) in Äther bei  $-60^\circ$  mit **1/2** isolierten wir als einziges Produkt (43%) das überbrückte Norbornen-Derivat **7** (nach [1] [9] «Brexenon»; *Schema 3*). Da **7** über eine *IDA*-Reaktion des möglicherweise über **4** gebildeten 5-Cpd-Derivates **5** entstanden sein muss, steht fest, dass die in [8] mit O- und N-Nukleophilen gefundene Ringöffnungsreaktion von **1/2** auch mit C-Nukleophilen in Form von Organomagnesium-Verbindungen stattfindet<sup>6)</sup>.



Die Bildung des überbrückten Norbornen-Derivates **7** entspricht den bisherigen Erfahrungen [1] [4] mit *IDA*-Reaktionen von **I-III** (*Schema 1*) bei gleicher Kettenlänge ( $n=2$ ). Bemerkenswert ist aber, dass die *IDA*-Reaktion in unserem Fall bereits unter Raumtemperatur stattfand. Dies dürfte der dienophil-aktivierenden

4) Intermolekulare *Diels-Alder*-Reaktionen **VII**  $\rightarrow$  **X** können offenbar rascher ablaufen als die H-Wanderung **VII**  $\rightarrow$  **VIII**, denn 5-alkylsubstituierte Cyclopentadiene (**VII**) sind mit aktiven Dienophilen (unter Ausbildung von **X**) abgefangen worden [6-8].

5) Das (1:3)-Gemisch von 4-Brombicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**1**) und -7-on (**2**) ist durch *N*-Bromsuccinimid-(NBS) Bromierung von Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on zugänglich [8]. Da immer das gleiche Gemisch eingesetzt wurde, repräsentieren wir diese Brombicycloheptenone durch die Formel **1/2**.

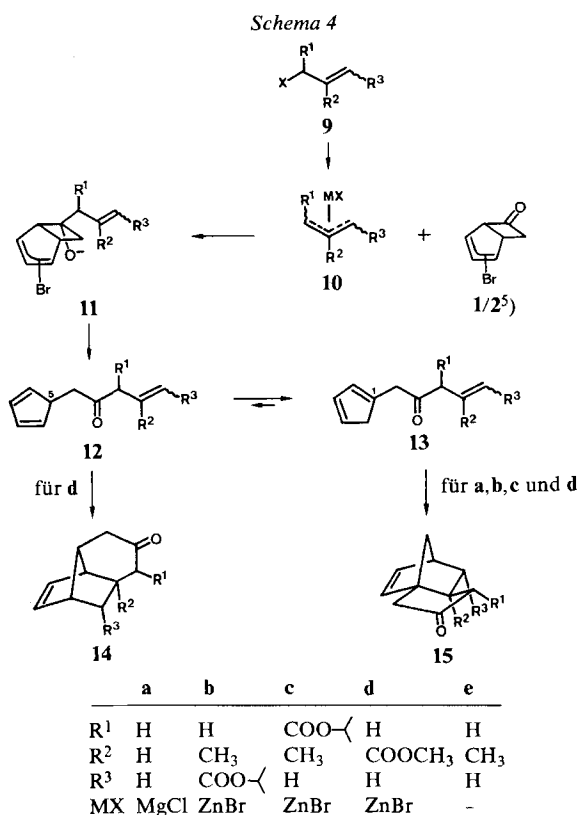


6) Dass dies nicht selbstverständlich ist, zeigen die in [8] beschriebenen Resultate mit zwei andern C-Nukleophilen.

Wirkung der Ketogruppe auf die damit konjugierte Doppelbindung in **5** zuzuschreiben sein. Auch könnte die während der Reaktion gebildete *Lewis*-Säure (MgBrCl) eine aktivierende Rolle spielen, wie es bei anderen *Diels-Alder*-Reaktionen bekannt ist [10].

Dieses Resultat zeigt, dass die *IDA*-Reaktion **5** → **7** rascher abläuft als die H-Wanderung **5** → **6**, denn die Rückwärts-H-Wanderung **6** → **5** kann ohne katalytische Beschleunigung<sup>7)</sup> nicht so rasch abgelaufen sein<sup>8)</sup>, wie **7** gebildet wurde.

**3. Synthese des anellierten Norbornen-Derivates 15a.** – Unter Verwendung von Allylmagnesiumchlorid (**10a**) als C-Nukleophil versuchten wir nun zum homologen überbrückten Norbornen-Derivat **14a** zu gelangen. Nach Umsatz von **10a** mit **1/2** in Äther/THF bei  $-95^{\circ}$  und nachfolgendem Erwärmen auf Raumtemperatur, liessen sich keine charakterisierbaren Produkte isolieren. Wenn das Reaktions-



<sup>7)</sup> Eine Katalyse der H-Wanderung unter unseren Reaktionsbedingungen ist unwahrscheinlich, da 5-Methylcyclopentadien in Gegenwart von Mg-Salzen hergestellt und sogar isoliert wurde [7].

<sup>8)</sup> Die Geschwindigkeit dieser Rückwärts-H-Wanderung bei  $27^{\circ}$  lässt sich aus der Konstanten  $k_{1,5} \approx 1,46 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$  ( $t_{1/2} \approx 13 \text{ Std.}$ ) abschätzen: Letztere ergibt sich aus der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{5,1} = 73 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$  ( $t_{1/2} \approx 15 \text{ Min.}$ ) bei  $27^{\circ}$  [5] der Isomerisierung von 5-Methyl- (**VIIa**) in 1-Methylcyclopentadien (**VIIIa**) und aus der Gleichgewichtskonstanten  $K \approx 50$  dieser beiden Isomeren [5].

gemischt nach Aufwärmen auf  $-60^\circ$  mit 4-Phenyl-4*H*-1,2,4-triazolin-3,5-dion versetzt wurde, so entstand das Abfangprodukt **16** (65%), womit auch hier die Ringöffnungsreaktion von **1/2** zum 5-Cpd-Derivat **12a** durch eine Organomagnesium-Verbindung nachgewiesen ist.

Die 10-Substitution und die Symmetrie des Adduktes **16** geht u.a. aus seinem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit dem Signal bei 6,60–6,46 ppm für H–C(8) und H–C(9), dem  $t$  bei 2,69 ppm für H–C(10), dem damit gekoppelten  $d$  ( $J=7$  Hz) bei 2,83 ppm für 2 H–C(1') hervor. Aufgrund sterischer Überlegungen und in Analogie zu ähnlichen Beispielen (vgl. auch [8]), wird der Butenonkette an C(10) die *syn*-Lage zur C(8),C(9)-Doppelbindung zugeordnet.

Eine *IDA*-Reaktion beim Umsatz von **1/2** mit Allylmagnesiumchlorid (**10a**) konnte erst nach Aufarbeiten der Reaktionslösung und nach 4stündigem Erhitzen einer Lösung des Rohproduktes (nicht näher untersucht) auf  $80^\circ$  erzwungen werden. Dabei entstand das anellierte Norbornen-Derivat **15a** (74%; *Schema 4*). In diesem Fall ist die *IDA*-Reaktion **12a**  $\rightarrow$  **14a** offensichtlich langsamer als die H-Wanderung **12a**  $\rightarrow$  **13a**, wahrscheinlich weil die dienophile Doppelbindung in **12a** nicht aktiviert ist.

Auch hier entspricht die ausschliessliche Bildung des anellierten Norbornen-Derivates **15a** den früheren Erfahrungen mit *IDA*-Reaktionen von **I–III** (*Schema 1*) bei gleicher Kettenlänge ( $n=3$ ) [1] [3], aber auch hier ist die von uns verwendete Temperatur um einiges tiefer ( $80^\circ$ ), trotzdem die dienophile Doppelbindung in **13a** kaum als aktiviert gelten kann.

**4. Synthesen der anellierten Norbornen-Derivate 15b und 15c.** – In einem ersten Versuch zur Aktivierung der dienophilen Doppelbindung in **I–III** mit  $n=3$  (*Schema 1*) setzten wir das *Reformatsky*-Reagens **10b** [11] ein, das allerdings sowohl an seiner  $\gamma$ - wie  $\alpha$ -Stellung reagieren kann [11]. Der aus dem Bromester **9b** und Zn in THF erhaltene Zn-Komplex **10b** (vgl. [11]) wurde zunächst bei  $-20^\circ$  und dann bei Raumtemperatur der Reaktion mit **1/2** überlassen. Aus dem komplexen Reaktionsgemisch isolierten wir in geringer Ausbeute die beiden anellierten Norbornen-Derivate **15b** (6%) und **15c** (15%; *Schema 4*).

Der unerwünschte Angriff von **10b** mit seiner  $\alpha$ -Stelle an das Carbonyl-C-Atom von **1/2** überwiegt also denjenigen mit seiner  $\gamma$ -Stelle um das fast Dreifache. Daher muss die Zwischenstufe **11c** des bekannterweise [11] [12] kinetisch kontrollierten  $\alpha$ -Angriffs von **10b** so rasch durch die Ringöffnungsreaktion (zu **12c**) abgezogen worden sein, dass der thermodynamisch kontrollierte  $\gamma$ -Angriff [11] [12] nicht überhand nehmen konnte.

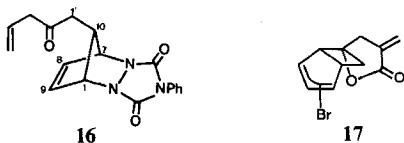
Das Produkt des  $\alpha$ -Angriffs, **12c**, besitzt keinen aktivierenden Substituenten an der dienophilen Doppelbindung und reagierte somit, wie nach der Länge der Seitenkette (wie in **I–III**,  $n=3$ , *Schema 1*) erwartet, über eine H-Wanderung zu **13c** und nachfolgende *IDA*-Reaktion zum anellierten Norbornen-Derivat **15c**. (Bei einem Versuch zur gas-chromatographischen Reinigung wurde **15c** unter Verlust der  $\text{COOC}_3\text{H}_7$ -Gruppe in das Keton **15e** überführt).

Das Produkt des  $\gamma$ -Angriffs, **12b**, mit gleicher Länge der Seitenkette besitzt wohl einen aktivierenden Substituenten an der dienophilen Doppelbindung, reagierte aber dennoch zuerst über eine H-Wanderung zu **13b**, so dass sich das anellierte Norbornen-Derivat **15b** bildete. Dies könnte einer zu geringen Aktivierung der

Doppelbindung durch die Alkoxy-carbonylgruppe ( $R^3 = \text{COOC}_3\text{H}_7$ ) und/oder einer desaktivierenden Wirkung durch die zusätzliche  $\text{CH}_3$ -Gruppe ( $R^2 = \text{CH}_3$ ) in **12b** zuzuschreiben sein.

**5. Synthese des überbrückten 14d und des anellierten Norbornen-Derivats 15d.** – Wir untersuchten nun den bezüglich der reaktiven Stelle symmetrischen *Reformatsky*-artigen Komplex **10d**, der aus 2-(Brommethyl)propensäure-methylester (**9d**) mit Zn zugänglich ist [13]. Die Organozink-Verbindung **10d** liess sich separat in THF oder Dimethoxyäthan bei  $0^\circ$  herstellen<sup>9)</sup>, musste aber wegen seiner Instabilität sofort verwendet werden. Der Umsatz von **10d** mit den Bromketonen **1/2** in Dimethoxyäthan<sup>10)</sup> bei  $-20^\circ$  lieferte nach langsamen Aufwärmen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur das gewünschte überbrückte Norbornen-Derivat **14d** (54%), daneben aber auch das anellierte Norbornen-Derivat **15d** (39%; *Schema 4*).

Das wegen der Symmetrie des Reagenzes **10d** einzig mögliche Zwischenprodukt **11d**, des nukleophilen Angriffs muss also durch die Fragmentierung (s. *Schema 4*) zu **12d** so rasch abgezogen worden sein, dass sich das unter diesen Bedingungen ebenfalls mögliche [13]  $\alpha$ -Methylen-butylolacton **17** nicht ausbilden konnte. Ein Teil von **12d** reagierte über eine H-Wanderung zu **13d** und nachfolgende *IDA*-Reaktion zum anellierten Norbornen-Derivat **15d**. Ein grösserer Teil von **12d** reagierte aber über eine sofortige *IDA*-Reaktion zum überbrückten Norbornen-Derivat **14d**. Offenbar ist die dienophile Doppelbindung in **12d** durch die Methoxy-carbonylgruppe derart aktiviert, dass die *IDA*-Reaktion (**12d**  $\rightarrow$  **14d**) mit der H-Wanderung (**12d**  $\rightarrow$  **13d**) konkurrenzfähig wird. Es ist so erstmals gelungen, ein überbrücktes Norbornen-Derivat **IV** mit einem sechsgliedrigen Ring C (s. *Schema 1*) über eine *IDA*-Reaktion aus einem (hier nicht isolierten) 5-Cpd-Derivat herzustellen.

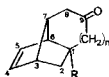


**6. Strukturzuordnung<sup>11)</sup>.** – Die Strukturen der überbrückten Norbornen-Derivate **7** und **14d** ergeben sich aus den IR-Absorptionen bei  $1765 \text{ cm}^{-1}$  (gespanntes 5Ring-Keton) in **7** und  $1715 \text{ cm}^{-1}$  (6Ring-Keton) in **14d** und aus den in *Tab. 1* aufgeführten  $^1\text{H-NMR}$ -Signalen. Das beide allylischen Brückenkopfatome von sowohl **7** wie auch **14d** unsubstituiert sind, geht aus den 2 *dd* für  $\text{H-C}(4)$  und  $\text{H-C}(5)$  und aus den 2 Signalen für die dazu vicinalen Brückenkopfprotonen  $\text{H-C}(3)$  und  $\text{H-C}(6)$  hervor. Die Verwandtschaft von **7** und **14d** zeigt sich auch darin, dass beide Spektren die charakteristischen Signale für

<sup>9)</sup> Ein früherer Bericht über die separate Herstellung dieses *Reformatsky*-artigen Reagens ist uns nicht bekannt (vgl. [13]).

<sup>10)</sup> Mit THF als Lösungsmittel wurden neben **14d** und **15d** noch zwei andere Produkte isoliert, s. *Exper. Teil*.

<sup>11)</sup> Für die Diskussion der Strukturzuordnung von «Norbornen»-Derivaten **7**, **14d** und **15** wird die systematische Atomnummerierung verwendet (s. *Exper. Teil*). Die Bezeichnungen *endo*, *exo*, *syn* und *anti* beziehen sich auf die Norbornen-Teilstruktur.

Tabelle 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten ( $\text{CDCl}_3$ ) der überbrückten Norbornen-Derivate **7** und **14d**


**7** R = H, n = 0  
**14d** R = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, n = 1

Chemische Verschiebungen <sup>a)</sup> (Multiplizitäten)			Kopplungskonstanten		
H-Atom	<b>7</b>	<b>14d</b>	J(i,j)	<b>7</b>	<b>14d</b>
H-C(1)	2,13 ( <i>d</i> )	-	J(1,2 <i>exo</i> )	~ 0	-
H <sub>exo</sub> -C(2)	1,64 ( <i>dd</i> )	1,65 ( <i>dd</i> )	J(1,2 <i>endo</i> )	7	-
H <sub>endo</sub> -C(2)	1,13 ( <i>ddd</i> )	1,91 ( <i>br. d</i> )	J(2 <i>exo</i> , 2 <i>endo</i> )	13	13,5
H-C(3)	2,75–2,55 ( <i>m</i> )	2,78 ( <i>br. s</i> )	J(2 <i>exo</i> , 3)	4,5	4
H-C(4)	6,38 ( <i>dd</i> )	6,32 ( <i>dd</i> )	J(2 <i>endo</i> , 3)	≈ 0	≈ 0
H-C(5)	5,88 ( <i>dd</i> )	6,15 ( <i>dd</i> )	J(2 <i>endo</i> , 7)	1,5	1,5
H-C(6)	2,90 ( <i>br. s</i> )	2,99 ( <i>br. s</i> )	J(3,4)	3	3
H-C(7)	2,40–2,25 ( <i>m</i> )	2,30–2,20 ( <i>m</i> )	J(4,5)	6	6
H-C(8)	2,10–1,95 ( <i>m</i> )	2,49 ( <i>dd</i> )	J(5,6)	3	3
H-C(8)	2,10–1,95 ( <i>m</i> )	2,36 ( <i>dd</i> )	J(7,8)	n.e. <sup>b)</sup>	6
H-C(10)	-	2,78 ( <i>br. s</i> )	J(7,8)	n.e.	2
H-C(10)	-	2,78 ( <i>br. s</i> )	J(8,8)	n.e.	19,5
			J(10,10)	-	n.e.

a) In ppm bzgl. TMS (= 0 ppm). Die Integrationen der Signale entsprechen den dafür angegebenen Interpretationen.

b) n.e. = nicht erkennbar.

 Tabelle 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen ( $\text{CDCl}_3$ )<sup>a)</sup> und Multiplizitäten der Tricyclo[5.2.1.0<sup>1,5</sup>]decan-3-on-Derivate **15** (anellierte Norbornen-Derivate)

H-Atom	<b>15a</b>	<b>15b<sup>b)</sup></b>	<b>15c</b> (Ketoform)	<b>15c</b> (Enolform)	<b>15d</b>	<b>15e</b>
H-C(2)	2,59 ( <i>d</i> ) 2,55 ( <i>d</i> )	2,31 ( <i>d</i> ) <sup>c)</sup> 2,04 ( <i>d</i> )	2,72 ( <i>d</i> ) 2,48 ( <i>d</i> )	2,84 ( <i>d</i> ) 2,42 ( <i>d</i> )	3,02 ( <i>d</i> ) <sup>d)</sup> 2,44 ( <i>d</i> )	2,65 ( <i>d</i> ) <sup>e)</sup> 2,41 ( <i>d</i> )
H-C(4)	2,65 ( <i>dd</i> ) 1,98 ( <i>dd</i> )	2,23 ( <i>d</i> ) <sup>c)</sup> 1,99 ( <i>d</i> )	3,23 ( <i>s</i> )	-	2,84 ( <i>d</i> ) <sup>d)</sup> 2,35 ( <i>d</i> )	2,36 ( <i>s</i> ) <sup>e)</sup>
H-C(5)	1,95–1,85 ( <i>m</i> )	-	-	-	-	-
H <sub>endo</sub> -C(6)	1,55–1,48 ( <i>m</i> )	-	1,16 ( <i>dd</i> )	1,02 ( <i>dd</i> )	2,26 ( <i>br. d</i> )	1,17 ( <i>dd</i> )
H <sub>exo</sub> -C(6)	-	2,59 ( <i>d</i> )	2,22 ( <i>dd</i> )	2,10 ( <i>dd</i> )	1,84 ( <i>dd</i> )	1,98 ( <i>dd</i> )
H-C(7)	2,98 ( <i>br. s</i> )	2,80 ( <i>br. s</i> )	2,99 ( <i>br. s</i> )	2,83 ( <i>br. s</i> )	3,06 ( <i>br. s</i> )	2,96 ( <i>br. s</i> )
H-C(8)	6,11–6,08 ( <i>m</i> )	6,49 ( <i>dd</i> )	6,23 ( <i>dd</i> )	6,08 ( <i>br. s</i> )	6,27 ( <i>dd</i> )	6,20 ( <i>dd</i> )
H-C(9)	-	5,74 ( <i>dd</i> )	6,06 ( <i>d</i> )	-	6,01 ( <i>d</i> )	6,11 ( <i>d</i> )
H <sub>syn</sub> -C(10) <sup>f)</sup>	1,41 ( <i>br. d</i> )	1,14 ( <i>dd</i> )	1,65–1,50 ( <i>m</i> )	1,65–1,50 ( <i>m</i> )	1,56 ( <i>s</i> , 2 H)	1,50 ( <i>ddd</i> )
H <sub>anti</sub> -C(10) <sup>f)</sup>	1,38 ( <i>d</i> )	0,94 ( <i>d</i> )	-	-	-	1,57 ( <i>br. d</i> )

a) In ppm bzgl. TMS (= 0), **15b** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. Die Integrationen der Signale entsprechen den dafür angegebenen Interpretationen.

b) In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

c) Die beiden mit gleicher Fussnote versehenen Signale können auch umgekehrt zugeordnet werden.

d) Wie c).

e) Wie c).

f) *syn* und *anti* bzgl. Doppelbindung.

Tabelle 3.  $^1\text{H-NMR-Kopplungskonstanten der Tricyclo}[5.2.1.0^{1,5}]\text{decan-3-on-Derivate 15 (anellierte Norbornen-Derivate)}$ 

$J(i,j)^a)$	<b>15a</b>	<b>15b<sup>b)</sup></b>	<b>15c</b> (Ketoform)	<b>15c</b> (Enolform)	<b>15d</b>	<b>15e</b>
$J(2,2)$	18,6	19 <sup>c)</sup>	19	17	19 <sup>d)</sup>	19 <sup>e)</sup>
$J(4,4)$	18,3	18 <sup>c)</sup>	–	–	17 <sup>d)</sup>	is. <sup>e)</sup> f)
$J(4,5)$	10,8	–	–	–	–	–
$J(4,5)$	8	–	–	–	–	–
$J(5,6)$	n.e. <sup>g)</sup>	–	–	–	–	–
$J(6endo,6exo)$	n.e.	–	12	12	12	12
$J(6exo,7)$	n.e.	3	3,5	3,5	3,5	3,5
$J(6endo,10syn)$	n.e.	–	2	2,5	1,5	2,5
$J(7,8)$	n.e.	3	3	n.e.	3	3
$J(7,10syn)$	n.e.	2	n.e.	n.e.	n.e.	2,5
$J(8,9)$	n.e.	5,5	6	is.	5	5,5
$J(10syn,10anti)$	8,5	9	n.e.	n.e.	is.	10

a)  $J(i,j) = J(\text{H-C}(i), \text{H-C}(j))$  in Hz; *syn* und *anti* bzgl. Doppelbindung.

b) In  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

c) Je nach der Zuordnung der Signale (s. Tab. 2) sind auch diese Kopplungskonstanten zu vertauschen.

d) Wie c).

e) Wie c).

f) is. = die zwei Protonen sind isochron.

g) n.e. = nicht erkennbar.

jeweils zwei  $\text{CH}_2$ -Gruppen (2  $\text{H-C}(2)$  und 2  $\text{H-C}(8)$ ) aufweisen; bei **14d** findet man das Signal einer weiteren  $\text{CH}_2$ -Gruppe (2  $\text{H-C}(10)$ ). Keines dieser  $\text{CH}_2$ -Protonen weist eine geminale Kopplung von 8–10 Hz auf, wie sie für Methylenprotonen der Hauptbrücke von Norbornen zu erwarten wären (s. unten).

Für die Struktur der anellierten Norbornen-Derivate **15a–e** sprechen die folgenden in Tab. 2 und 3 aufgeführten  $^1\text{H-NMR}$ -Signale: Dass nur ein allylisches Brückenkopfatom unsubstituiert ist, ergibt



	<b>15a</b>	<b>15b</b>	<b>15c</b>	<b>15d</b>	<b>15e</b>
$\text{R}^1$	H	H	$\text{COO-}$	H	H
$\text{R}^2$	H	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{COOCH}_3$	$\text{CH}_3$
$\text{R}^3$	H	$\text{COO-}$	H	H	H

sich aus dem *dd* für  $\text{H-C}(8)$  und dem *d* für  $\text{H-C}(9)$ , sowie aus dem Signal für nur ein allylisches Brückenkopfproton ( $\text{H-C}(7)$ ). Die Verwandtschaft von **15a–e** zeigt sich auch darin, dass alle die charakteristischen Signale für 2  $\text{CH}_2$ -Gruppen (2  $\text{H-C}(10)$  und 2  $\text{H-C}(2)$ ) aufweisen; bei **15b** und **15c** findet man das Signal einer (2  $\text{H-C}(4)$  bzw. 2  $\text{H-C}(6)$ ) und bei **15a**, **d** und **e** die Signale von 2 weiteren  $\text{CH}_2$ -Gruppen (2  $\text{H-C}(4)$  und 2  $\text{H-C}(6)$ ). Die Signale der Substituenten am Ringsystem von **15a–e** sind im *Exper. Teil* aufgeführt. Das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **15a** zeigt ein *s* für ein quartäres C-Atom, womit die Struktur **14a** ausgeschlossen ist.

Die *endo*-Lage der Isopropoxycarbonyl-Gruppe in **15b** geht aus der Kopplung zwischen  $\text{H-C}(6)$  und  $\text{H-C}(7)$  von 3 Hz hervor (vgl. [14]). Der  $\beta$ -Ketoester **15c** zeigt  $^1\text{H-NMR}$ -Signale für zwei Isomere; das IR-Spektrum (Banden für OH und  $\text{Enol-C=C}$ ) weist auf eine Keto- und eine Enol-Form hin. Aus Modellbetrachtungen ist zu vermuten, dass die Isopropoxycarbonylgruppe in der Ketoform die *endo*-Lage bevorzugt.

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Wir danken der Firma Sandoz AG, Basel, für grosszügige Forschungsbeiträge.



## Experimenteller Teil

## 1. Allgemeines. Vgl. [8].

2. *Reaktion der Bromketone 1/2 mit Vinylmagnesiumchlorid.* Zu einer Lösung von 400 mg (2,14 mmol) **1/2** [8] in 8 ml trockenem Et<sub>2</sub>O wurden bei –60° innert 5 Min. 0,94 ml (ca. 2,3 mmol) einer 2,5M Lösung von Vinylmagnesiumchlorid (**3**) in THF während 5 Min. getropft. Nach weiteren 90 Min. Rühren der Suspension bei –60° und langsamem Aufwärmen auf RT. wurden 2 ml H<sub>2</sub>O zugegeben, die org. Phase 2mal mit 1 ml H<sub>2</sub>O gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der gelbe, ölige Rückstand enthielt nach <sup>1</sup>H-NMR ca. 70% **7**. Kugelrohrdestillation bei 60–80°/15–20 Torr lieferte 123 mg (43%) *Tricyclo[4.3.0.0<sup>3,7</sup>]non-4-en-9-on* (**7**) als farbloses Öl. IR (CHCl<sub>3</sub>): 1756s (C=O). <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): s. Tab. 1. Einstrahlen bei 2,90 ergab: 5,88 (d, J=6); 2,13 (d, J=7). Einstrahlen bei 2,75–2,55 ergab: 6,38 (d, J=6); 1,64 (d, J=13). Einstrahlen bei 2,40–2,25 ergab: 1,13 (dd, J=7 und 13). Einstrahlen bei 2,13 ergab: 1,13 (dd, J=1,5 und 13).

2,4-Dinitrophenylhydrazon von **7**: Gelbe Nadeln aus EtOH, Smp. 165–167°. MS (70 eV): 314 (3, M<sup>+</sup>), 196 (4), 167 (3), 147 (5), 132 (14), 131 (18), 130 (24), 117 (24), 116 (13), 115 (26), 105 (17), 104 (18), 103 (17), 91 (48), 78 (100).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (314,31) Ber. C 57,31 H 4,49 N 17,83% Gef. C 57,53 H 4,70 N 17,98%

3. *Reaktion von 1/2 mit Allylmagnesiumchlorid (10a).* Zu einer Lösung von 1,20 g (6,42 mmol) **1/2** [8] in 48 ml trockenem Et<sub>2</sub>O wurde unter Ar bei –95° innert 30 Min. eine Lösung von 4,5 ml (ca. 6,3 mmol) **10a** (1,4M in THF) in 16 ml trockenem Et<sub>2</sub>O getropft. Nach 30 Min. Rühren bei –95° wurde das Gemisch mit 1 ml MeOH und nach weiteren 5 Min. mit 1 ml H<sub>2</sub>O versetzt. Nach Aufwärmen auf RT. wurden weitere 2 ml H<sub>2</sub>O zugegeben. Es wurde kurz gerührt und die wässr. Phase abgetrennt, die farblose org. Phase mit 100 ml Dimethoxyäthan gemischt und nach Abdestillieren des Et<sub>2</sub>O während 4 Std. unter Rückfluss erhitzt (80°). Nach Zugabe von 100 ml Et<sub>2</sub>O wurde 2mal mit 25 ml H<sub>2</sub>O und 1mal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Kugelrohrdestillation des öligen Rückstandes aus der org. Phase bei 50–70°/0,01 Torr lieferte 700 mg (74%) *Tricyclo[5.2.1.0<sup>4,5</sup>]dec-8-en-3-on* (**15a**) als farbloses Öl. IR (CHCl<sub>3</sub>): 1738s (C=O), 1402m. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): s. Tab. 2 und 3. <sup>13</sup>C-NMR (25,2 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 218,6 (s, C=O); 138,3 und 136,1 (2 d, C(8), C(9)); 57,7 (s, C(1)); 50,3 (t); 45,3 (d); 44,4 (d); 42,1 (t); 41,0 (t); 33,8 (t). MS (70 eV): 148 (25, M<sup>+</sup>), 120 (4), 106 (6), 79 (100).

2,4-Dinitrophenylhydrazon von **15a**: Gelbe Nadeln aus EtOH, Smp. 181,3–182,8°.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (328,33) Ber. C 58,53 H 4,91 N 17,06% Gef. C 58,41 H 5,03 N 16,76%

4. *Reaktion von 1/2 mit 10a und 4-Phenyl-4H-1,2,4-triazolin-3,5-dion.* Zu einer Lösung von 285 mg (1,52 mmol) **1/2** [8] in 12 ml trockenem Et<sub>2</sub>O wurden bei –95° unter Ar langsam 5 ml (ca. 1,5 mmol) einer 0,3M Lösung von **10a** in THF getropft. Nach 30 Min. Rühren bei –95° wurde auf –60° aufgewärmt, eine Lösung von 400 mg (2,28 mmol) 4-Phenyl-4H-1,2,4-triazolin-3,5-dion in 8 ml CHCl<sub>3</sub> bei –60° zugegotropft, langsam auf –20° aufgewärmt, 2 Std. bei –20° gelassen und dann über Nacht bei RT. gerührt. Die Suspension wurde mit 100 ml CHCl<sub>3</sub> verdünnt, 1mal mit 5 ml 1N HCl, 2mal mit 10 ml H<sub>2</sub>O und 1mal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. LC (A, Et<sub>2</sub>O/Pentan 9:1) des Rückstandes (527 mg) aus der org. Phase lieferte 322 mg (65%) *10-(4-Penten-2-on-1-yl)-4-phenyl-2,4,6-triazatricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dec-8-en-3,5-dion* (**16**) als farbloses Öl. Kristallisation und 2malige Umkristallisation aus AcOEt/Hexan ergab **16** als grosse, farblose Nadeln, Smp. 114,2–114,9°. IR (CHCl<sub>3</sub>): 1776w (C=O), 1720s (C=O). <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,55–7,25 (m, 5 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 6,60–6,46 (m, 2 H, H–C(8), H–C(9)); 5,96 (tdd, J=7, 10 und 17, 1 H, H–C(4′)); 5,27 (dd, J=1 und 10, H–C(5′)); 5,21 (dd, J=1 und 17, 1 H, H–C(5′)); 4,95–4,85 (m, 2 H, H–C(1), H–C(7)); 3,20 (d, J=7, 2 H, 2 H–C(3′)); 2,83 (d, J=7, 2 H, 2 H–C(1′)); 2,69 (br. t, J=7, 1 H, H–C(10)). MS (70 eV): 323 (8, M<sup>+</sup>), 282 (6), 254 (7), 231 (3), 188 (9), 177 (11), 163 (15), 147 (22), 105 (12), 79 (62).

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (323,36) Ber. C 66,86 H 5,30 N 12,99% Gef. C 66,69 H 5,38 N 12,17%

5. *Reaktion von 1/2 mit (3-Isopropoxycarbonyl-2-methylallyl)zinkbromid (10b).* Eine Lösung von 2,0 ml (ca. 2 mmol) **10b**, hergestellt aus 1,46 g (6,60 mmol) (1:1)-Gemisch von (2E)- und (2Z)-4-Brom-3-methyl-2-butensäure-isopropylester (**9b**) und 460 mg (7,03 mmol) Zn in 5 ml THF nach [11], wurde unter Ar bei –20° zu einer Lösung von 260 mg (1,39 mmol) **1/2** [8] in 5 ml trockenem THF getropft. Nach 1 Std. Rühren bei –20° und 5 Tagen bei RT. wurde die Reaktionslösung mit 50 ml Et<sub>2</sub>O verdünnt, mit 1N HCl hydrolysiert, 2mal mit 5 ml H<sub>2</sub>O und 1mal mit 5 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen, ge-

trocknet und eingedampft. LC (A, Et<sub>2</sub>O/Hexan 2:9) des Rückstandes (650 mg) ergab der Reihe nach die folgenden 3 Fraktionen: *Fraktion 1*: Nach Kugelrohrdestillation bei 70–100°/0,01 Torr 53 mg (15%) 5-endo-Methyl-3-oxo-tricyclo[5.2.1.0<sup>1,5</sup>]dec-8-en-4-carbonsäure-isopropylester<sup>11)</sup> (**15c**) als farbloses Öl, 90% einheitlich nach GC (A, SP-2100); nach IR und <sup>1</sup>H-NMR besteht **15c** in CHCl<sub>3</sub> vermutlich aus einem (3:1)-Gemisch der Keto- und der Enolform. IR (CHCl<sub>3</sub>): 3670<sub>w</sub> und 3600–3300<sub>w</sub> br. (OH, Enol), 1760<sub>s</sub> (C=O), 1720<sub>s</sub> (C=O), 1642<sub>m</sub> (C=C, Enol), 1605<sub>w</sub> (C=C). <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): Die Signale wurden aus dem Spektrum des Tautomerengemisches herausgelesen; die separat sichtbaren Signale erschienen immer im Verhältnis von 1:3. *Ketoform*: s. Tab. 2 und 3; daneben 5,25–5,00 (*m*, 1H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHO); 1,25 und 1,24 (2 *d*, *J* = 6,5, je 3 H, (CH<sub>3</sub>)CHO); 0,88 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub>–C(5)). Einstrahlen bei 2,99 ergab: 6,23 (*d*, *J* = 6); 2,22 (*d*, *J* = 12). Einstrahlen bei 1,65–1,50 ergab: 2,99 (*dd*, *J* = 3,5 und 3); 1,16 (*d*, *J* = 12). *Enolform*: s. Tab. 2 und 3; daneben 5,25–5,00 (*m*, 1 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHO); 1,29 und 1,28 (2 *d*, *J* = 6,5, je 3 H, (CH<sub>3</sub>)CHO); 0,86 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub>–C(5)); enolisches OH nicht sichtbar. Einstrahlen bei 2,83 ergab: 2,10 (*d*, *J* = 12). Einstrahlen bei 1,65–1,50 ergab: 1,02 (*d*, *J* = 12). MS (70 eV): 248 (7, M<sup>+</sup>), 206 (6), 189 (7), 188 (29), 173 (14), 171 (35), 109 (23), 107 (10), 106 (33), 105 (12), 79 (45), 78 (12), 77 (22).

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> (248,33) Ber. C 72,55 H 8,12% Gef. C 71,28 H 8,48%

Beim Versuch, **15c** durch GC (C, Carbowax, 200°) zu reinigen, wurde wenig 5-endo-Methyltricyclo[5.2.1.0<sup>1,5</sup>]dec-8-en-3-on<sup>11)</sup> (**15e**) als farbloses Öl isoliert, 98% rein nach GC (A, SP-2100). IR (CHCl<sub>3</sub>): 1740<sub>s</sub> (C=O). <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): s. Tab. 2 und 3; daneben 0,90 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub>–C(5)). Einstrahlen bei 2,96 ergab: 6,20 (*d*, *J* = 5,5); 1,98 (*d*, *J* = 12); 1,50 (*dd*, *J* = 2,5 und 10). MS (70 eV): 162 (17, M<sup>+</sup>), 147 (3), 134 (7), 120 (8), 91 (12), 83 (56), 80 (19), 79 (91), 78 (24), 77 (49).

*Fraktion 2*: 34 mg (9%) 1',3'-Cyclopentadien-1'-yl- und -2'-yl-essigsäure-(4"-brombutyl)ester, nach den <sup>1</sup>H-NMR-Signalen für 2 H–C(5') im Verhältnis 1:1 (vgl. auch [8]). IR (CHCl<sub>3</sub>): 1720<sub>s</sub> (C=O). <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,48–6,40, 6,40–6,30 und 6,30–6,26 (3 *m*, zusammen 3 H, H–C(2'), H–C(3'), H–C(4') des 1'-Isomers und H–C(1'), H–C(3'), H–C(4') des 2'-Isomers); 4,22–4,04 (*m*, 2 H, 2 H–C(1'') beider Isomeren); 3,53–3,34 (*m*, 4 H, 2 H–C(2) und 2 H–C(4'') beider Isomeren); 3,04 und 3,00 (2 *s*, gespalten, ca. gleich intensiv, zusammen 2 H, 2 H–C(5') beider Isomeren); 2,04–1,70 (*m*, 4 H, 2 H–C(2'') und 2 H–C(3'') beider Isomeren). MS (70 eV): 260/258 (3 und 1, M<sup>+</sup>), 137/135 (29 und 32), 107 (3), 79 (100), 78 (45), 77 (45).

*Fraktion 3*: 21 mg (6%) farbloses Öl, welches nach Kugelrohrdestillation bei 80–110°/0,01 Torr und mehrfacher Kristallisation (Pentan) 5-endo-Methyl-3-oxo-tricyclo[5.2.1.0<sup>1,5</sup>]dec-8-en-6-endo-carbonsäure-isopropylester<sup>11)</sup> (**15b**) als farblose Prismen, Smp. 65–67,5°, ergab. IR (CHCl<sub>3</sub>): 1736<sub>s</sub> (C=O, Ester), 1720<sub>s</sub> (C=O, Keton). <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): s. Tab. 2 und 3; daneben 1,02 und 0,98 (2 *d*, *J* = 6, je 3 H, (CH<sub>3</sub>)CHO); 0,69 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub>–C(5)). Einstrahlen bei 2,80 ergab: 6,49 (*d*, *J* = 5,5); 2,59 (*s*); 1,14 (*d*, *J* = 9). MS: 248 (5, M<sup>+</sup>), 189 (5), 188 (14), 127 (15), 109 (8), 107 (8), 106 (13), 99 (41), 79 (100).

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> (248,33) Ber. C 72,55 H 8,12% Gef. C 71,29 H 8,23%

6. *Reaktion von 1/2 mit 2-(Methoxycarbonyl)allylzinkbromid (10d)*. Eine Lösung von 300 mg (1,67 mmol) 2-(Brommethyl)propensäure-methylester (**9d**) [13] [15] in 2 ml trockenem Dimethoxyäthan wurde unter Ar langsam zu 120 mg (1,84 mmol) Zn-Draht getropft. Nach Zugabe von 0,3 ml wurde auf 40–50° erwärmt; sobald die Reaktion ansprang (gelb-grüne Farbe), wurde auf 0° abgekühlt und die restliche Lösung des Bromesters langsam zugetropft, wobei der grösste Teil des Zinks allmählich verbraucht wurde. Dann wurde noch 20 Min. bei 0° gerührt und diese kalte Lösung von **10d** sofort<sup>12)</sup> zu einer Lösung von 156 mg (0,83 mmol) **1/2** [8] in 7,5 ml trockenem Dimethoxyäthan bei –20° unter Ar getropft. Nach 10 Std. Rühren bei –10° wurde 20 Std. auf RT. aufgewärmt, die Reaktionslösung mit 50 ml Et<sub>2</sub>O und 1 ml H<sub>2</sub>O versetzt, die org. Phase 3mal mit 2 ml 1 N HCl, 1mal mit 5 ml H<sub>2</sub>O, 1mal mit 5 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. LC (A, Et<sub>2</sub>O/Pentan 4:1) des Rückstandes (281 mg) ergab der Reihe nach 2 Fraktionen: *Fraktion 1*: 68 mg (39%) 3-Oxotricyclo[5.2.1.0<sup>1,5</sup>]dec-8-en-5-endo-carbonsäure-methylester<sup>11)</sup> (**15d**), nach Kugelrohrdestillation bei 80–100°/0,01 Torr analysenrein als farbloses Öl. IR (CHCl<sub>3</sub>): 1738<sub>s</sub> (C=O). <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): s. Tab. 2 und 3; daneben 3,62 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub>O). Einstrahlen bei 3,06 ergab: 6,27 (*d*, *J* = 5); 1,84 (*d*, *J* = 12). MS (70 eV): 206 (21, M<sup>+</sup>), 178 (4), 174 (28), 147 (10), 127 (100), 99 (61), 79 (83).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (206,24) Ber. C 69,88 H 6,84% Gef. C 69,83 H 7,10%

<sup>12)</sup> Wurde die Lösung von **10d** erst nach 1 Std. Stehen mit **1/2** zur Reaktion gebracht, waren die Ausbeuten der Produkte **14d** und **15d** geringer. Beim Stehen über Nacht wird die Lösung von **10d** gallertartig.

*Fraktion 2:* 94 mg (54%) 9-Oxo-tricyclo[4.4.0.0<sup>3,7</sup>]dec-4-en-1-carbonsäure-methylester (**14d**), nach Kugelrohrdestillation bei 90–140°/0,1 Torr analysenrein als farbloses Öl. IR (CHCl<sub>3</sub>): 1732–1715<sub>s</sub> br. (C=O). <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): s. *Tab. 1*; daneben 3,67 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>O). Einstrahlen bei 6,32 ergab: 6,15 (d, J=3); Einstrahlen bei 2,99 ergab 6,15 (d, J=6). Einstrahlen bei 2,78 ergab 6,32 (d, J=6); 1,91 (dd, J=1,5 und 13,5); 1,65 (d, J=13,5). MS (70 eV): 206 (33, M<sup>+</sup>), 174 (34), 147 (20), 127 (100), 99 (55), 79 (60).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (206,24) Ber. C 69,88 H 6,84% Gef. C 69,18 H 6,78%

Mit THF als Lösungsmittel wurden **14d** und **15d** in 26% bzw. 17% Ausbeute erhalten. Daneben entstanden noch 29% (1:1)-Gemisch von 1',3'-Cyclopentadien-1'-yl und -2'-yl-essigsäure-methylester (vgl. [8]) sowie 23% (1:1)-Gemisch von 1',3'-Cyclopentadien-1'-yl und -2'-yl-essigsäure-(4''-brombutyl)ester (vgl. *Exper. 5* und [8]).

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Brieger & D. R. Anderson, *J. Org. Chem.* **36**, 243 (1971).
- [2] G. Brieger, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3783 (1963); R. S. Glass, J. O. Herzog & R. L. Sobczak, *J. Org. Chem.* **43**, 3209 (1978).
- [3] E. J. Corey & R. S. Glass, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2600 (1967); E. G. Breitholle & A. G. Fallis, *J. Org. Chem.* **43**, 1964 (1978); F. J. Jäggi & C. Ganter, *Helv. Chim. Acta.* **63**, 866 (1980).
- [4] J. C. L. Tam & P. Yates, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 739; R. L. Snowdon, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 97.
- [5] S. McLean & P. Haynes, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 2385; S. McLean & P. Haynes, *Tetrahedron* **21**, 2329 (1965).
- [6] R. C. Kelly & I. Schletter, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7156 (1973).
- [7] V. A. Mironov, E. V. Sobolev & A. N. Elizarova, *Tetrahedron* **19**, 1939 (1963).
- [8] O. Wallquist, M. Rey & A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **66**, 1876 (1983).
- [9] A. Nickon, H. Kwasnik, T. Swartz, R. O. Williams & J. B. DiGiorgio, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1613 (1965).
- [10] I. Fleming, 'Frontier Orbitals and Organic Reactions', Wiley Interscience, 1976.
- [11] M. Gaudamar & R. Couffignal, *J. Organomet. Chem.* **60**, 209 (1973); M. Gaudamar & R. Couffignal, *J. Organomet. Chem.* **96**, 149 (1975).
- [12] A. S. Dreiding & R. J. Pratt, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 3717 (1953).
- [13] E. Oelher, K. Reininger & U. Schmidt, *Angew. Chem.* **82**, 480 (1970).
- [14] N. Kamezawa, K. Sakashita & K. Hayamizu, *Org. Magn. Reson.* **1**, 405 (1969).
- [15] J. M. McEuen, R. P. Nelson & R. G. Lawton, *J. Org. Chem.* **35**, 690 (1970); T. Kusumi, *Agric. Biol. Chem.* **37**, 2365 (1973).