

olefinischen Kohlenstoff in eine „härtere“ Kipp-schwingung im tetraedrischen Produktradikal übergeht. Aus dem beobachteten Isotopenverhältnis und einer vereinfachten Form der Bigeleisen-Gleichung^[77, 78] wurde die Differenz der Frequenzsummen von aktiviertem Komplex und Grundzustand zu 570 cm^{-1} berechnet. Für eine vollständige Umsetzung von Phenyl zu Äthylphenyl wurde eine Änderung der Frequenzsummen von 900 cm^{-1} geschätzt. Der Wert von 570 cm^{-1} beim aktivierten Komplex ist ein deutliches Anzeichen dafür, daß der Komplex produktähnlich ist, d.h. daß im aktivierten Komplex bereits eine feste Bindung zwischen dem Phenylradikal und dem Olefin besteht.

Die Vorteile des rotierenden Kryostaten für Untersuchungen dieser Art werden hier deutlich: die niedrige Temperatur läßt Reaktivitätsunterschiede stärker hervortreten (z.B. sollte der

[78] A. Streitwieser jr., R. H. Jagow u. S. Suzuki, J. Amer. chem. Soc. 80, 2326 (1958).

Isotopieeffekt der betrachteten Reaktion bei 25°C nur 1,4 betragen), und durch die direkte ESR-spektrometrische Bestimmung des Ortes der Radikaladdition werden die Schwierigkeiten umgangen, die durch Isotopieeffekte während der Produktanalyse auftreten könnten.

6.2.3. Abstraktionsreaktionen

Die Aktivierungsenergie für die Abspaltung von Wasserstoff durch Radikale etwa nach der Gleichung



ist für die meisten Radikale so hoch, daß die Reaktion bei 77°K nicht stattfindet. Ausnahmen bilden Phenyl, Cyclopropyl, Vinyl und CF_3 , die andere Moleküle auch bei 77°K leicht angreifen^[58, 76]. Dies zeigt deutlich die größere Reaktionsfähigkeit dieser σ -Radikale.

Eingegangen am 7. August 1967 [A 636]

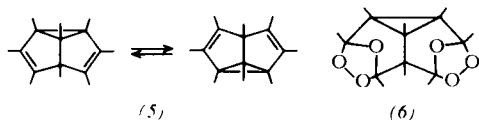
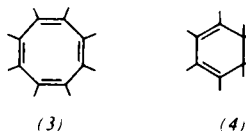
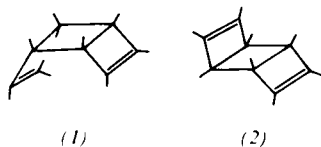
Übersetzt von Dr. K. W. Böldcker, Karlsruhe

ZUSCHRIFTEN

Octamethyl-semibullvalen

Von R. Criegee und R. Askani^[*]

Beim Erhitzen jedes der valenzisomeren Kohlenwasserstoffe (1), (2) und (3) in einer 1-proz. Na-Äthylatlösung in Äthanol auf 240°C entsteht ein Kohlenwasserstoff $\text{C}_{16}\text{H}_{24}$ vom Fp = 23°C , dem früher^[1] mit Vorbehalt die Konstitution (4) eines Octamethyl-bicyclo[4.2.0]octatriens zugeschrieben wurde. Diese Konstitution ist unrichtig und durch die des Octamethylsemibullvalens (Octamethyl-tricyclo[3.3.0.0^{2,8}]octa-3,6-diens) (5) zu ersetzen.

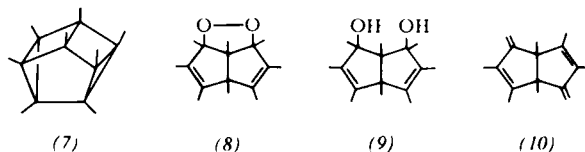


Infolge der extrem schnellen Valenzisomerisierung dieses Systems^[2] ist das NMR-Spektrum bis -100°C temperatur-unabhängig; es zeigt in Pyridin/ CCl_4 (9:1) 3 Singulets bei $\tau = 8,52, 8,58, 9,10$ im Verhältnis 1:2:1. Das UV-Spektrum weist kein Maximum, sondern nur eine Schulter bei 240 nm auf, was bei (4) nur mit Zusatzannahmen, bei (5) ohne weiteres verständlich ist. Der neue Kohlenwasserstoff bildet mit Tetracyanäthylen und Azodicarbonsäureester andere Addukte als (3); aus (3) und (4) müßten aber identische Verbindungen entstehen. Der neue Kohlenwasserstoff liefert das

kristalline Diozonid (6)^[3], das nach dem NMR-Spektrum ($\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$) außer den vier CH_3 -Gruppen an den Ozonidringen ($\tau = 8,41$ (s), $8,43$ (s)) nur Methylgruppen an gesättigten C-Atomen enthält ($\tau = 8,87$ (s), $8,90$ (s)).

Somit kann der Kohlenwasserstoff nur zwei Doppelbindungen enthalten, muß also tricyclisch sein. Die beiden in (5) vorhandenen Doppelbindungen können sich photochemisch (1-proz. Ätherlösung, 100-Watt-Niederdrucklampe, 0°C , 12 Std.) aneinander addieren, wobei der gesättigte Kohlenwasserstoff Octamethyl-pentacyclo[3.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}.0^{6,8}]octan (7) entsteht (Ausbeute 10–20%, Fp = 92°C , NMR (CCl_4): $\tau = 8,92$ (s), $9,13$ (s), $9,15$ (s) im Verhältnis 1:1:2).

Entsprechend der von (4) nach (5) geänderten Formel für den Kohlenwasserstoff müssen auch die Strukturen der Folgeprodukte^[1] geändert werden. So ist das auch im Dunkeln entstehende Peroxid vom Fp = 78°C nunmehr als (8), der daraus über das Diol (9) oder aus (5) direkt mit Silbernitrat gewonnene Kohlenwasserstoff vom Fp = 55°C als (10) zu



formulieren. Entsprechend der unterschiedlichen Symmetrie liefern die H-Atome der Brückenkopfmethylgruppen in (8) im NMR-Spektrum zwei dicht beieinander liegende Singulets ($\tau = 9,03, 9,10$), in (10) dagegen nur ein Singulett ($\tau = 8,90$).

(5) ist nach dem unsubstituierten Stammkörper^[2] und einem Bis(trifluormethyl)-Derivat^[4] das dritte Semibullvalen. Im Gegensatz zu den beiden anderen entsteht es nicht durch eine Photoreaktion und ist relativ leicht in Grammengen zugänglich. Das vierte Semibullvalen (mit acht Methoxycarbonylgruppen) wurde von J. C. Kauer und H. E. Simmons^[5] hergestellt. Ein Azasemibullvalen stellte jüngst L. A. Paquette^[6] dar.

Eingegangen am 11. April 1968 [Z 775a]

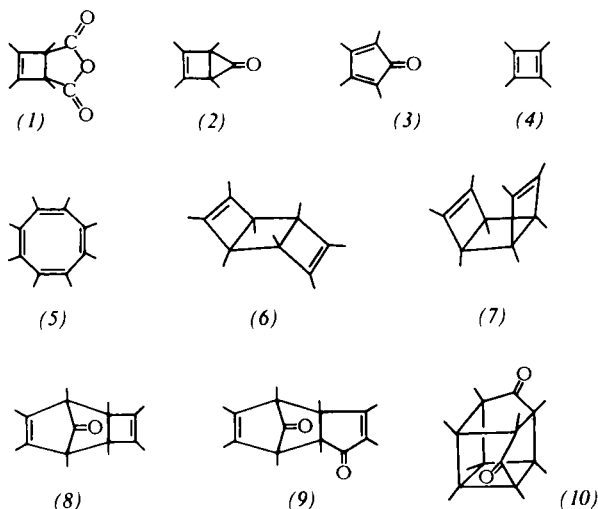
[*] Prof. Dr. R. Criegee und Dr. R. Askani
Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

- [1] R. Criegee, W. D. Wirth, W. Engel u. H.-A. Brune, Chem. Ber. 96, 2230 (1963).
 [2] H. E. Zimmerman u. G. L. Grunewald, J. Amer. chem. Soc. 88, 183 (1966).
 [3] Wir danken Herrn Dipl.-Chem. H. Korber für die Durchführung dieses Versuches.
 [4] R. S. H. Liu, J. Amer. chem. Soc. 90, 215 (1968).
 [5] J. C. Kauer, persönliche Mitteilung.
 [6] L. A. Paquette, Tetrahedron Letters 1968, 2133.

Photolyse von Tetramethyl-cyclobuten-dicarbon-säure-anhydrid, ein Weg zum Tetramethyl-cyclobutadien?

Von G. Maier und U. Mende^[*]

Im Zusammenhang mit Versuchen zur Synthese einer Verbindung mit dem Tetraedran-Ringgerüst belichteten wir (Hanovia-450 W-Hg-Hochdruckbrenner, Vycor-Filter, Äther, 20°C, 40 min) das Anhydrid (1). Als Produkte wurden Octamethyl-cyclooctatetraen (5) (Ausbeute 5,3%), die Dimeren (6) (2,5%) und (7) (0,6%) des Tetramethyl-cyclobutadiens



(4), Hexamethylbenzol (0,7%), Peroxid (3%) und Photoisomeres (2%) des Octamethyl-semibullvalens^[1], das Keton (8) (28%), das Dimere (9) des Tetramethyl-cyclopentadienons (3) (14%) und das Käfig-Diketon (10) (8,5%) durch Chromatographie an Kieselgel isoliert.

Die Struktur der neuen Verbindungen Octamethyl-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-9-on (8), Fp = 192°C, Octamethyl-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-4,8-dien-3,10-dion (9), Fp = 190°C und Octamethyl-pentacyclo[5.3.0.0^{2,6}.0^{3,9}.0^{5,8}]decan-4,10-dion (10), Fp = 260°C, ist durch die Elementaranalyse, das osmometrisch bestimmte Molekulargewicht und die spektralen Daten gesichert. (NMR: CCl₄, (8): 4s bei τ = 8,37; 8,63; 8,99; 9,12 (Verh. 1:1:1:1); (9): 2m (J = 1 Hz) bei 8,08; 8,42; 5s bei 8,53; 8,80; 8,87; 8,99; 9,16 (Verh. 1:1:2:1:1:1); (10): 4s bei 9,08; 9,10; 9,15; 9,24; (Verh. 1:1:1:1); IR: CCl₄, (8): 1757; (9): 1765, 1690, 1640; (10): 1745 cm⁻¹.)

Die Verbindungen (6) und (7) entstehen wahrscheinlich nicht durch Dimerisierung intermediär gebildeten Tetramethyl-cyclobutadiens. Das entscheidende Zwischenprodukt scheint vielmehr das Keton (8) zu sein. Isoliertes (8) gab beim Belichten die gleichen Kohlenwasserstoffe wie (1). Auch das Verhältnis der Kohlenwasserstoffe zueinander war dasselbe. Bei der Abspaltung der CO-Brücke wird offenbar nicht nur Octamethyl-bicyclo[4.2.0]octatrien gebildet, das seinerseits zum Octamethyl-cyclooctatetraen (5) valenzisomerisieren oder in Hexamethylbenzol und Butin gespalten werden kann, sondern zum Teil wird stereoselektiv eine neue Vier-ringbindung geknüpft.

Kontrollversuche zeigten zudem, daß (5) nicht aus (6) oder (7) stammen kann, daß aber das Octamethyl-semibullvalen^[1] und dessen Photoisomeres als Folgeprodukte von aus dem Keton (8) gebildetem Octamethyl-cyclooctatetraen (5) aufzufassen sind. Das Käfig-Diketon (10) ist als Photoprodukt von (9) anzusehen; das Dimere (9) hat demnach die *endo*-Konfiguration.

Die Bildung des Ketons (8) kann schon eher als Hinweis auf das Auftreten von Tetramethyl-cyclobutadien (4) als Zwischenprodukt gewertet werden. Wir vermuten, daß (1) zunächst in (2) übergeht, dieses zu (3) isomerisiert, welches seinerseits teils zu (9) dimerisieren, teils mit aus (2) durch CO-Abspaltung entstandenem (4) zu (8) reagieren kann. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß (2) sich direkt an (3) addiert und das Keton (8) aus diesem Addukt entsteht^[**].

Eingegangen am 11. April 1968 [Z 775b]

[*] Doz. Dr. G. Maier und Dipl.-Chem. U. Mende
 Institut für Organische Chemie der Universität
 75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

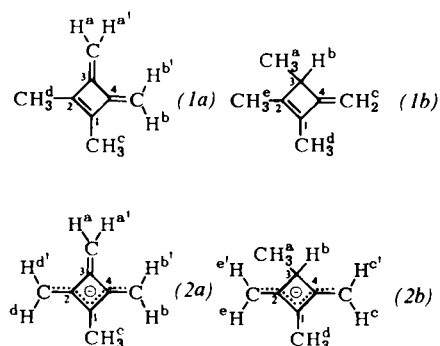
[1] R. Criegee u. R. Askani, Angew. Chem. 80, 531 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, Nr. 7 (1968). Eine umfassende Übersicht über die Chemie des Cyclobutadiens geben M. P. Cava und M. J. Mitchell: Cyclobutadiene and Related Compounds. Academic Press, New York 1967.

[**] Anmerkung bei der Korrektur (21. Juni 1968): Inzwischen wurde auch die Photolyse von 3,4-Dimethyl-3-cyclobuten-1,2-dicarbon-säure-anhydrid vorgenommen. Die gefundenen Produkte lassen sich zwanglos deuten, wenn auch hier als wesentlicher Schritt die Addition von 1,2-Dimethyl-cyclobutadien an 3,4-Dimethylcyclopentadienen angenommen wird. H. Prinzbach (persönliche Mitteilung) hat bei der Photolyse von (1) ebenfalls Ketone und Octamethyl-cyclooctatetraen (5) isoliert.

1-Methyl-2,3,4-trimethylen-cyclobutenid-ion

Von D. Seebach und B. Graf^[*]

Über die Erzeugung von Pentadienyllithiumverbindungen in Lösung wurde 1967 erstmals berichtet^[1]. Uns interessierte, ob man das vom Dimethyl-dimethylen-cyclobuten (1a)^[2] abgeleitete Anion (2a), eine C₈-Verbindung mit sieben planar angeordneten sp²-hybridisierten C-Atomen und insgesamt acht π -Elektronen, herstellen kann. Würde (1a) (freier Valenzindex an den *exo*-Methylen-C-Atomen F = 0,86^[3a]) mit starken Basen ein Proton abgeben, die Base addieren oder anionisch polymerisieren? Welchen Einfluß hat oder erfährt die nicht am Pentadienylsystem beteiligte^[3b] Methylengruppe, etwa durch Grenzstrukturen wie (2a'')? Würde sich aus dem Vergleich der Anionen (2a) und (2b) ein Hinweis auf die oft diskutierte^[4] Überlappung zwischen den p-Orbitalen an C-1 und C-3 (Abstand ca. 2 Å, berechnetes Resonanzintegral $\beta_{1,3} = 0,76$ eV) ergeben (wie in (2a'') angedeutet)? Sind Reaktionen des Anions (2a) mit Elektrophilen zur Darstellung substituierter Triene (3)^[5] von Wert?



Nach bisherigen Befunden^[1a] entstehen Pentadienylanionen mit Butyllithium in THF nur aus 1,4-Pentadienen (4), nicht aber aus 1,3-Pentadienen. Innerhalb weniger Minuten scheiden sich dagegen aus einer Mischung von Butyllithium und