

(3) wird schnell und quantitativ zu *trans*-9,10-Dihydronaphthalin isomerisiert. Die kinetischen Daten dieser Reaktion erster Ordnung sind:

$$k_{46,8^{\circ}\text{C}} = (6,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$$

$$k_{74,8^{\circ}\text{C}} = (1,72 \pm 0,05) \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$$

$$\Delta H^{\ddagger} = 24,9 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = -0,4 \text{ cal} \cdot \text{grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Bei einminütiger Bestrahlung mit einer Niederdruck-Quecksilberlampe bei -80°C ging (3) in *trans*-9,10-Dihydronaphthalin (20–30% Ausbeute), *cis*-9,10-Dihydronaphthalin (10–15%), (2) (50%) und Bullvalen (3–10%) über.

Das Natriumsalz von *cis*-(1) zersetzte sich in ausgezeichneter Ausbeute zu (6), dessen Thermolyse bei $110\text{--}115^{\circ}\text{C}$ ungefähr gleich viel Bullvalen und (2) lieferte. Bei der Photolyse von (6) (bei -77°C) wurden NMR-spektroskopisch (bei -100°C) (2) (65% Ausbeute), Bullvalen (27%) und Verbindung B (8%) nachgewiesen. Diese Reaktionen werden mit der Bildung von Tetracyclo[4.4.0.0^{5,6}.7.0^{2,10}]deca-3,8-dien verglichen.

[*] Prof. Dr. S. Masamune
University of Alberta
Edmonton, Alberta (Canada)

[**] In Zusammenarbeit mit C. G. Chin, H. Zenda, K. Hojo und R. T. Seidner.

Kleine Ringe durch Cycloaddition polarer Verbindungen

Von G. Opitz^[*]

Methansulfonylchlorid (Mesylchlorid) bildet mit Triäthylamin in Acetonitril bei -40°C Mesylsulfen ($\text{SO}_2=\text{CH}-\text{SO}_2-\text{CH}_3$). In Anwesenheit von Vinyläthern entstehen durch 2+2-Cycloadditionen in guten Ausbeuten 2-Mesyl-3-alkoxy-thietan-1,1-dioxide.

Mit *cis*- und *trans*-Butenyl-butyl-äther verläuft die Cycloaddition stereospezifisch bezüglich der Olefin-Konfiguration. Das *cis*-Olefin liefert 86% *cis,trans*-2-Äthyl-3-propoxy-4-mesyl-thietan-1,1-dioxid, das *trans*-Olefin in 80% Ausbeute ein flüssiges Gemisch aus 91 Teilen des *trans,trans*- und 9 Teilen des *trans,cis*-Isomeren.

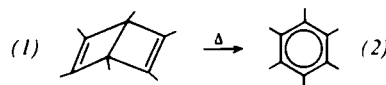
Dagegen verläuft die Cycloaddition von Sulfen (aus Mesylchlorid und Triäthylamin) an *cis*-*N*-Propenyl-morpholin nicht stereospezifisch. Das *cis*-Enamin liefert in Äther bei -10°C in 60–70% Ausbeute ein Gemisch aus 51 Teilen *cis*-2-Methyl-3-morpholino-thietan-1,1-dioxid und 49 Teilen des *trans*-Isomeren. Aus dem *trans*-Enamin entsteht erwartungsgemäß nur das *trans*-Produkt.

[*] Prof. Dr. G. Opitz
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

Kinetik und Thermochemie der thermischen Umlagerung von Hexamethyl-Dewar-Benzol und Hexamethylprisman

Von J. F. M. Oth^[*]

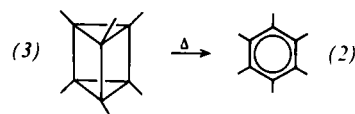
Hexamethylbicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien (Hexamethyl-Dewar-Benzol) (1) lagert sich thermisch oberhalb 80°C in Hexamethylbenzol (2) um.



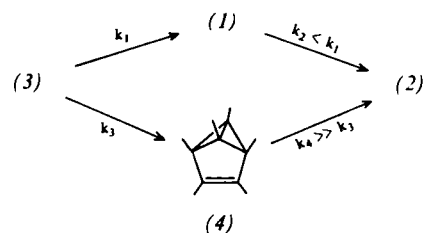
Diese exotherme Reaktion wurde in einem temperaturprogrammierten Calorimeter verfolgt. Aus den erhaltenen Kurven ließen sich die kinetischen Parameter und die Reaktionswärme ableiten (siehe Tabelle 1).

Aus der Isomerisierungswärme der Reaktion (1) \rightarrow (2), der Verbrennungswärme von (2) und thermochemischen Daten haben wir die Spannungsenergie von (1) zu 44,5 kcal/mol berechnet. Dieser Betrag umfaßt im wesentlichen die Spannung im bicyclischen System, schließt aber auch die nicht-bindenden Wechselwirkungen zwischen den Methylgruppen ein.

Hexamethyltetracyclo[2.2.0.0^{2,6}.0^{3,5}]hexan (Hexamethylprisman) (3) lagert sich oberhalb 60°C thermisch in Hexamethylbenzol (2) um.



Die mit dem Calorimeter erhaltene Kurve sowie kinetische Versuche bei verschiedenen Temperaturen und anschließend aufgenommene NMR-Spektren zeigten, daß die Umlagerung (3) \rightarrow (2) entlang zwei parallelen kinetischen Wegen verläuft: Beim ersten tritt Hexamethyl-Dewar-Benzol (1) als Zwischenprodukt auf, das sich während der Reaktion beträchtlich ansammelt; beim zweiten kann Hexamethyltricyclo[2.1.1.0^{5,6}]hex-2-en (Hexamethylbenzvalen) (4) nachgewiesen werden, dessen stationäre Konzentration aber stets sehr klein bleibt [NMR-Signale bei $\tau = 8,375$ (2 olefinische CH_3) und $\tau = 9,05$ und $9,17$ (je 2 aliphatische CH_3)].



Die kinetischen Parameter sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die gesamte Isomerisierungswärme für die Reaktion (3) \rightarrow (2) beträgt

$$\Delta H_{\text{Isom.}} (3) \rightarrow (2) = H_{(2)} - H_{(3)} = -91,2 \text{ kcal/mol}$$

Tabelle 1. Kinetische Daten. Alle Reaktionen verlaufen nach der ersten Ordnung.

Reaktion	$k_{150^{\circ}\text{C}}$ (sec^{-1})	E_a (kcal·mol ⁻¹)	$\log_{10} A$	ΔG^{\ddagger} (kcal·mol ⁻¹)	ΔH^{\ddagger} (kcal·mol ⁻¹)	ΔS^{\ddagger} (cal·grad ⁻¹ ·mol ⁻¹)	$\Delta H_{\text{Isom.}}$ (kcal·mol ⁻¹)
(1) \rightarrow (2)	$k_2 = 6,57 \cdot 10^{-5}$	37,2	15,03	33,2	36,4	7,5	-59,5
(3) \rightarrow (1)	$k_1 = 1,06 \cdot 10^{-3}$	33,8	14,50	30,8	33,0	5,1	-31,7[a]
(1) \rightarrow (2)	$k_2 = 5,67 \cdot 10^{-5}$	37,7	15,22	33,3	36,8	8,4	-59,5
(3) \rightarrow (4)	$k_3 = 6,32 \cdot 10^{-4}$	33,2	13,94	31,3	32,3	2,5	?
(4) \rightarrow (2)	$k_4 \gg 6,32 \cdot 10^{-4}$?	?	?	?	?	?
(3) \rightarrow (2)	$k_1 + k_3 = 1,69 \cdot 10^{-3}$						-91,2
Gesamt							

[a] Dieser Wert ist die Differenz 91,2–59,5.

Daraus und aus der Verbrennungswärme von (3) sowie thermochemischen Daten läßt sich die Spannungsenergie in (3) zu 116 kcal/mol berechnen. Dieser Betrag ist im wesentlichen die Spannungsenergie des Prismangerüsts, umfaßt aber auch die nicht-bindenden Wechselwirkungen zwischen den Methylgruppen.

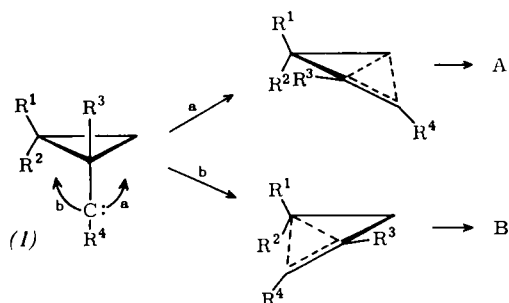
[*] Dr. J. F. M. Oth
Union Carbide European Research Associates
Bruxelles 18 (Belgien)
95, rue Gatti de Gamond

Reaktionen von Cyclopropylcarbenen

Von I. D. R. Stevens (Vortr.), H. M. Frey und C. L. Bird[*]

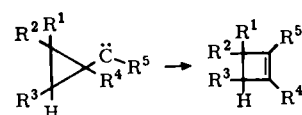
Wir konnten zeigen, daß die von Friedman und Shechter^[1] entdeckte Reaktion von Cyclopropylcarben zu Cyclobuten und von Cyclopropyl-methyl-carben zu 1-Methylcyclobuten eine allgemeine Reaktion cyclopropyl-substituierter Carbene ist (siehe Tabelle 1).

Die präparativ wertvolle Reaktion liefert Ausbeuten von 50 bis 70% (bezogen auf Ausgangsaldehyd oder -keton). Bei Verbindungen mit unsymmetrisch substituiertem Cyclopropanring (siehe Tabelle 2) wird eine Erklärung der Entstehung des Hauptprodukts aufgrund der sterischen Effekte im intermediären Carben (1) vorgeschlagen.



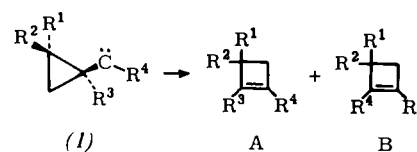
Bei der Umwandlung in ein Cyclobuten muß sich der Carben-Kohlenstoff in die Ringebene begeben; es wird der Weg a bzw. Weg b eingeschlagen, wenn die Wechselwirkung zwischen R¹, R² und dem Carben-Kohlenstoff größer bzw. kleiner ist als die zwischen R¹, R² und R³. Bei (1a)–(1c) (Tabelle 2) führt dies zur Bevorzugung von Weg a; die weniger substituierte Bindung wandert. Bei (1d) sind Weg a und Weg b etwa gleich stark beteiligt.

Tabelle 1. Umlagerung symmetrisch substituierter Cyclopropylcarbene.



R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Lit.
H	H	H	H	H	[1]
H	H	H	H	CH ₃	[1]
H	–(CH ₂) ₃ –	H	H	H	[2]
H	–(CH ₂) ₄ –	H	H	H	[2]
H	–(CH ₂) ₅ –	H	H	H	[2]
CH ₃	CH ₃	H	H	H	[3]
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	[4]
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	[4]
CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	[3]
H	H	H	H	Cyclopropyl	[3]
H	H	H	H	Cl	[5]

Tabelle 2. Umlagerung unsymmetrisch substituierter Cyclopropylcarbene (1).



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	A (%)	B (%)	Lit.
a	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	97,5	2,5	[6]
b	H	CH ₃	H	CH ₃	95,6	4,4	[6]
c	CH ₃	H	H	CH ₃	72,1	27,9	[6]
d	CH ₃	H	CH ₃	H	49,3	50,7	[7]

[*] Dr. I. D. R. Stevens, H. M. Frey und C. L. Bird
University of Southampton
Southampton (England)

[1] L. Friedman u. H. Shechter, J. Amer. chem. Soc. 82, 1002 (1960).

[2] W. Kirmse u. K.-H. Pook, Chem. Ber. 98, 4022 (1965).

[3] H. M. Frey u. I. D. R. Stevens, unveröffentlicht.

[4] H. M. Frey u. R. M. Solly, persönliche Mitteilung.

[5] G. F. Bradley u. I. D. R. Stevens, unveröffentlicht.

[6] C. L. Bird, H. M. Frey u. I. D. R. Stevens, Chem. Commun. 1967, 707.

[7] C. L. Bird u. I. D. R. Stevens, unveröffentlicht.

Die Bildung kleiner Ringe durch intramolekulare nucleophile Substitution

Von J. C. M. Stirling[*]

Es gibt nur wenige vergleichende kinetische Untersuchungen über die Leichtigkeit des Ringschlusses bei intramolekularen nucleophilen Substitutionen. Die Geschwindigkeit der Ringbildung hängt wie folgt von der Ringgröße ab: $n = 5 > n = 6 > n = 4$ ^[1]. Dreigliedrige Ringe schließen sich immer schneller als viergliedrige, manchmal sogar schneller als fünf- und sechsgliedrige (s. Tabelle 1). Dies ist auf das Wechselspiel von Aktivierungsenthalpie und -entropie beim Ringschluß zurückzuführen: Bei dreigliedrigen Ringen ist die Enthalpie ungünstig, die Entropie dagegen günstig, bei fünf- und sechsgliedrigen Ringen umgekehrt.

Aus Aryl-ω-bromalkylsulfonen bildeten sich in alkalischer Lösung (Tabelle 1, Reaktion 5) dreigliedrige Tosylcycloalkyl-sulfone viel schneller als fünfgliedrige^[2]. Die Anwendung der Hammettgleichung^[3] zeigte, daß sich das Cyclopropyl-sulfon in einem konzertierten Prozeß bildet. Nach unserer Ansicht wird der Substituent derart an einen Übergangszustand, der zur Bildung des dreigliedrigen Ringes führt, addiert, daß die Resonanz zwischen dem Substituenten und dem entstehenden Ring den ungünstigen Enthalpieterm herabgesetzt. Solche Wechselwirkungen sind bei Cyclopropanen im Grundzustand und im angeregten Zustand bekannt^[4].

Unsere Daten (Tabelle 1) stützen unsere Vorstellungen für Systeme, in denen sich carbocyclische Ringe bilden (vgl. Reaktion 1–6 mit 10–13). Die Bildung eines Fünfrings ist dagegen bevorzugt, wenn das nucleophile Atom der ersten Reihe des Periodensystems (außer C) angehört (vgl. Reaktionen 8 und 9), sogar wenn das Atom einen zur Konjugation fähigen Substituenten trägt.

Dies Verhalten ist im Einklang mit anderen experimentellen Nachweisen schlechter Konjugation von Substituenten an einem Heteroatom in einem dreigliedrigen Ring^[5] und wird auch theoretisch gestützt^[6]. Auch Systeme, in denen das Heteroatom der zweiten Reihe des Periodensystems angehört, scheinen dies Verhalten zu zeigen (vgl. Reaktionen 7 und 13).