

(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.

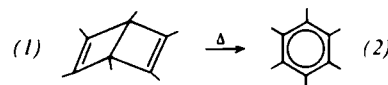
Dagegen verläuft die Cycloaddition von Sulfen (aus Mesylchlorid und Triäthylamin) an *cis*-*N*-Propenyl-morpholin nicht stereospezifisch. Das *cis*-Enamin liefert in Äther bei -10°C in 60–70% Ausbeute ein Gemisch aus 51 Teilen *cis*-2-Methyl-3-morpholino-thietan-1,1-dioxid und 49 Teilen des *trans*-Isomeren.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

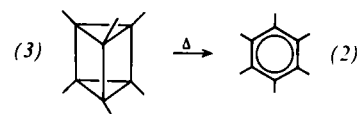
Hexamethylbicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien (Hexamethyl-Dewar-Benzol) (1) lagert sich thermisch oberhalb 80°C in Hexamethylbenzol (2) um.



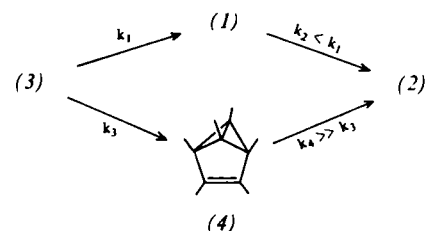
Diese exotherme Reaktion wurde in einem temperaturprogrammierten Calorimeter verfolgt. Aus den erhaltenen Kurven ließen sich die kinetischen Parameter und die Reaktionswärme ableiten (siehe Tabelle 1).

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 \cdot mol $^{-1}$)	$\log_{10} A$	ΔG^{\ddagger} (kcal \cdot mol $^{-1}$)	ΔH^{\ddagger} (kcal \cdot mol $^{-1}$)	ΔS^{\ddagger} (cal \cdot grad $^{-1} \cdot$ mol $^{-1}$)	$\Delta H_{\text{Isom.}}$ (kcal \cdot 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.