

seinem 2aH-Tautomerem (3), für das ein pK-Wert von 11 errechnet wurde^[6], unterscheiden. Dies kann auf einen beträchtlich verminderten Energiegewinn beim Übergang des fulvenoiden Tricyclus (4) in das Anion (5) im Vergleich zur entsprechenden Deprotonierung des indenartigen Kohlenwasserstoffs zurückgeführt werden. Auch nach der von Streitwieser^[6] gefundenen Korrelation für den π -Elektronenenergieunterschied zwischen Anion und Kohlenwasserstoff in Abhängigkeit von der Acidität ergibt sich für (4) ein wesentlich geringerer pK-Wert als für (3). Versuche zur Überführung des Kohlenwasserstoffs (4) in Kation und Radikal sind im Gange.

Eingegangen am 12. Juli 1971 [Z 472]

- [1] K. Hafner u. H. Schaum, *Angew. Chem.* 75, 90 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 95 (1963); V. Boekelheide u. C. D. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 3950 (1966); K. Hafner u. W. Rieper, *Angew. Chem.* 82, 218 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 248 (1970).
- [2] H. Rapoport u. G. Smolinsky, *J. Amer. Chem. Soc.* 82, 934 (1960); R. Kuhn u. D. Rewicki, *Liebigs Ann. Chem.* 706, 250 (1967).
- [3] R. J. Windgassen, W. H. Saunders u. V. Boekelheide, *J. Amer. Chem. Soc.* 81, 1459 (1959).
- [4] R. Zahradnik, J. Michl u. J. Koutecký, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 29, 1932 (1964); R. Zahradnik u. J. Michl, *ibid.* 30, 3529 (1965); P. Hochmann, R. Zahradnik u. V. Krasnička, *ibid.* 33, 3478 (1968); R. Zahradnik, *Angew. Chem.* 77, 1097 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 1039 (1965).
- [5] F. Gerson, E. Heilbronner, N. Loop u. H. Zimmermann, *Helv. Chim. Acta* 46, 1940 (1963).
- [6] A. Streitwieser jr., *Tetrahedron Lett.* 1960, 23.
- [7] H. Rapoport u. J. Z. Pasky, *J. Amer. Chem. Soc.* 78, 3788 (1956); H. Rapoport u. G. Smolinsky, *ibid.* 82, 1171 (1960); B. L. McDowell, G. Smolinsky u. H. Rapoport, *ibid.* 84, 3531 (1962).
- [8] (7) wird aus 4-Hydroxyimino-5-oxo-2a,3,4,5-tetrahydro-acenaphthen [7] und Chloramin nach der Methode von M. O. Forster (*J. Chem. Soc.* 107, 260 (1915)) in 75-proz. Ausbeute als hellgelbe, lichtempfindliche Stäbchen vom Fp = 61°C gewonnen.
- [9] Alle beschriebenen Substanzen lieferten korrekte Analysendaten.
- [10] A. Pullmann, B. Pullmann, E. D. Bergmann, G. Berthier, Y. Hirshberg u. Y. Sprinzak, *Bull. Soc. Chim. France* 18, 702 (1951).
- [11] Dargestellt aus 4-Amino-5-hydroxy-acenaphthen-hydrochlorid (H. Rapoport, T. P. King u. J. B. Lavigne, *J. Amer. Chem. Soc.* 73, 2718 (1951)) und n-Butyl-nitrit; bei der Umkristallisation des dabei zunächst erhaltenen 4-Diazo-5-oxo-4,5-dihydro-acenaphthens aus Petroläther in Gegenwart von Aktivkohle wird dieses zum Acenaphthylen-Derivat dehydriert: hellgelbe Nadeln vom Fp = 134°C; Ausb. 56%.
- [12] Der mittlere Fehler der auf 20°C bezogenen Extinktionen des UV-Spektrums des Li-Salzes von (5) beträgt ca. 5–10%. Zur Messung wurde eine Methyllithium enthaltende Lösung von (5) verwendet, deren geringe Durchlässigkeit unterhalb 330 nm eine Aufnahme der Absorptionskurve bei niedrigen Wellenlängen nicht erlaubte.
- [13] Dargestellt aus (8b) und Thionylchlorid.
- [14] R. Zahradnik, persönliche Mitteilung.
- [15] Zum gleichen Ergebnis führt bereits die einfachere HMO-Berechnung von (3) und (4) (A. Streitwieser, J. I. Brauman u. C. A. Coulson: *Supplement Tables of Molecular Orbital Calculations*. Pergamon Press, Oxford 1965; E. Heilbronner u. P. A. Straub: *HMO – Hückel Molecular Orbitals*. Springer-Verlag, New York 1966).

Direkte Umwandlung von Benzol im zweiten angeregten Singulett-Zustand in Dewar-Benzol

Von D. Bryce-Smith, A. Gilbert und D. A. Robinson^[*]

Wir fanden, daß Benzol im zweiten, aber nicht im ersten angeregten Singulett-Zustand direkt zu Dewar-Benzol (Bicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien) isomerisieren kann. Es handelt sich bei diesem symmetrie-erlaubten Prozeß offenbar um das erste Beispiel einer nicht-dissoziativen photoche-

mischen Reaktion eines der oberen angeregten Singulett-Zustände.

Durch Bestrahlung von flüssigem Benzol unter Stickstoff mit Licht der Wellenlänge 254 nm werden der S_1 -Zustand ($^1B_{2u}$) und der T_1 -Zustand ($^3B_{1u}$) angeregt; man erhält die Benzol-Isomeren Fulven^[1] und Benzvalen^[2], aber kein Dewar-Benzol. Dieses Isomere entsteht aber neben anderen durch Bestrahlung von flüssigem Benzol mit Licht der Wellenlänge 160–210 nm; dabei werden direkt der S_2 - ($^1B_{1u}$) und der S_3 -Zustand ($^1E_{1u}$) angeregt^[3]. Es interessierte uns nun, ob Dewar-Benzol durch eine bislang unbekannte direkte Isomerisierung aus dem S_2 - und/oder S_3 -Zustand entsteht: Derartige Umwandlungen wären symmetrie-erlaubt – wie beim T_1 -Zustand – aber nicht beim S_1 - oder S_0 -Zustand^[4]. Wir versuchten daher, den Zustand des Benzols zu identifizieren, aus dem es sich in Dewar-Benzol umwandelt.

Unter Verwendung einer Mikrowellen-Entladung in Argon/Jod^[5] ($\lambda = 206$ nm) konnte flüssiges Benzol spezifisch im Bereich der $S_0 \rightarrow S_2$ -Bande ($\lambda_{\max} = 203$ nm) ohne direkte Anregung des S_1 -Zustandes bestrahlt werden. Derartige Versuche unter stets gleichen Bedingungen (20°C, 90 min, 2-ml-Proben) führten zu Dewar-Benzol, Fulven und Benzvalen in Konzentrationen von z. B. 30 ± 3 , 50 ± 5 bzw. 150 ± 10 ppm (nachgewiesen durch Retentionszeiten bei der Gas-Flüssigkeits-Chromatographie, UV-Spektrum von Fulven sowie Halbwertszeiten von Dewar-Benzol und Benzvalen). Die Mengen der drei Isomeren hingen nicht davon ab, ob das Benzol mit Luft oder mit Argon gesättigt war^[**]. Daraus geht zwar hervor, daß der S_2 -Zustand an der Bildung des Dewar-Benzols beteiligt ist, doch ist nur aufgrund dieser Befunde das intermediäre Auftreten von S_0 -, S_1 - oder Triplett-Zuständen, die aus dem S_2 -Zustand durch interne Konversion entstehen könnten, nicht auszuschließen. Intermediäre S_0 - oder S_1 -Zustände bei der Bildung des Dewar-Benzols sind jedoch unwahrscheinlich, weil dieses Isomere aus flüssigem Benzol nicht durch längeres Einstrahlen (z. B. 48 Std.) in die $S_0 \rightarrow S_1$ -Bande erzeugt werden kann, weder durch Bestrahlung bei $\lambda = 254$ nm noch über den ganzen Bereich. Ein intermediäres Auftreten des S_0 - oder S_1 -Zustandes ließe sich mit diesen Ergebnissen nur unter der etwas gezwungenen Annahme vereinbaren, daß einige Schwingungsniveaus oberhalb einer kritischen Höhe nicht durch direkte Einstrahlung in die $S_0 \rightarrow S_1$ -Bande zugänglich sind – und, wie oben bemerkt, wären die Umwandlungen symmetrie-verboten. Der Idee schwingungsangeregter intermediärer Zustände scheint auch die Tatsache zu widersprechen, daß die Isomerisierung in flüssiger Phase und nicht in der Gasphase stattfindet^[3].

Die Möglichkeit eines intermediären Auftretens von Triplett-Zuständen wurde durch Vergleich der Bildungsgeschwindigkeiten von Dewar-Benzol aus reinem Benzol und aus Lösungen von Benzol in *cis*-Cycloocten und Cyclooctan überprüft. *cis*-Cycloocten übernimmt Energie von T_1 -Benzol und isomerisiert dabei zur *trans*-Form^[6]; andere Olefine verhalten sich ähnlich^[7]. Bei Bestrahlung 10-proz. Lösungen von Benzol in *cis*-Cycloocten mit Licht der Wellenlänge 206 nm unter den obengenannten Bedingungen erhöhte sich erstaunlicherweise die Bildungsgeschwindigkeit von Dewar-Benzol, Fulven und Benzvalen ungefähr um das 20-fache, verglichen mit der Geschwindigkeit in reinem flüssigem Benzol, und in beiden Fällen wurde

[*] Prof. Dr. D. Bryce-Smith, Dr. A. Gilbert und Dr. D. A. Robinson
Department of Chemistry, University of Reading
Whiteknights Park, Reading RG6 2AD (England)

[**] Der Einfluß der Atmosphäre wurde durch nur 10 min langes Bestrahlen überprüft, da sich in den argon-gesättigten Lösungen nach längerer als etwa halbstündiger Bestrahlung ein opakes Polymeres an den Wänden der Küvette absetzte.

eine vergleichbare Unempfindlichkeit gegenüber gelöster Luft beobachtet^[***]. Eine 22-fache Erhöhung wurde in Cyclooctan gefunden; demnach ist der Verdünnungseffekt eher physikalisch als chemisch bedingt. Die stark beschleunigte Bildung des Dewar-Benzols in Gegenwart des Olefins schließt jeden nennenswerten Beitrag von Triplett-Benzol aus. So verbleibt nur S₂-Benzol als vernünftiger direkter Vorläufer des Dewar-Benzols.

Die Frage, ob Dewar-Benzol ebenfalls aus S₃-Benzol (¹E_{1u}) entstehen kann, wurde unter Verwendung einer Sauerstoff-Lampe untersucht, die im Bereich von ca. λ = 160–220 nm^[3] emittiert, und einer 0,98 M wäßrigen LiCl-Lösung als Filter, um gegebenenfalls die S₀→S₂-Bande zu isolieren. Es zeigte sich, daß Dewar-Benzol auch aus dem S₃-Zustand entstehen kann; die Resultate sind mit direkter Isomerisierung des S₃-Benzols oder eines daraus erhaltenen Zustandes (z. B. S₂-Benzol) im Einklang.

Wie Braun, Kato und Lipsky fanden, ist der Wirkungsgrad für die interne Konversion der oberen elektrischen Zustände in den S₁-Zustand (der normalerweise bei den meisten in verdünnten Lösungen untersuchten organischen Moleküle eins trägt) bei Benzol und einigen Methylbenzolen als eins^[9]. Unsere Ergebnisse legen nahe, daß diese Diskrepanz mindestens teilweise einer Tendenz zur 1,4-Bindung im S₂-Benzol zugeschrieben werden kann.

Eingegangen am 14. Juni 1971 [Z 474a]

[***] Es bildete sich die gleiche Mischung aus Cycloocten-Benzol-1,3-Addukten wie bei der Bestrahlung bei λ = 254 nm. Dies legt nahe, daß höher angeregte Zustände des Benzols nicht direkt an der intermolekularen Cycloaddition teilnehmen [8].

[1] J. M. Blair u. D. Bryce-Smith, Proc. Chem. Soc. 1957, 287; H. J. F. Angus, J. M. Blair u. D. Bryce-Smith, J. Chem. Soc. 1960, 2003.

[2] K. E. Wilzbach, J. S. Ritscher u. L. Kaplan, J. Amer. Chem. Soc. 89, 1031 (1967); L. Kaplan u. K. E. Wilzbach, ibid. 90, 3291 (1968).

[3] H. R. Ward u. J. S. Wishnok, J. Amer. Chem. Soc. 90, 1085, 5353 (1968).

[4] D. Bryce-Smith u. H. C. Longuet-Higgins, Chem. Commun. 1966, 593; I. Haller, J. Chem. Phys. 47, 1117 (1967); D. Bryce-Smith, Pure Appl. Chem. 16, 47 (1968); R. Hoffmann u. R. B. Woodward, Accounts Chem. Res. 1, 17 (1968).

[5] P. Harteck, R. R. Reeves u. B. A. Thompson, Z. Naturforsch. 19a, 2 (1964).

[6] B. H. Orger, Dissertation, University of Reading 1969; siehe auch J. S. Swenton, J. Org. Chem. 34, 3217 (1969).

[7] P. J. Kropp u. H. J. Krauss, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5199 (1967), und dort zit. Lit.

[8] D. Bryce-Smith, Chem. Commun. 1969, 806.

[9] C. L. Braun, S. Kato u. S. Lipsky, J. Chem. Phys. 39, 1645 (1963).

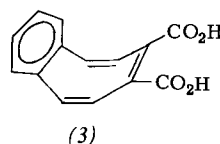
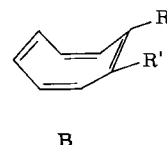
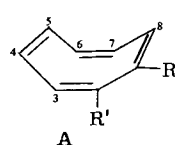
Cyclooctatetraene ohne Bindungsaustausch

Von D. Bryce-Smith, A. Gilbert und J. Grzonka^[*]

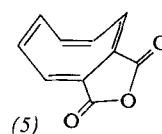
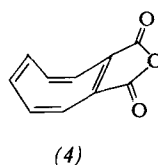
Die bis jetzt bekannten [4n]Annulene zeichnen sich durch alternierende Bindungen und Bindungsaustausch aus^[1–3]. Bei Cyclooctatetraen wird bekanntlich die Geschwindigkeit des Bindungsaustauschs durch Mono- und 1,2-Disubstitution verringert; im letztgenannten Fall ist das Isomere A mit Einfachbindung zwischen C-1 und C-2 bevorzugt^[2–5]. Wir fanden jetzt, daß einige 1,2-disubstituierte Cyclooctatetraene ausschließlich in Form A vorliegen.

Das NMR-Spektrum von Cyclooctatetraen-1,2-dicarbon-säure-dimethylester (1) (siehe Tabelle) bleibt zwischen

–40 und +200°C – von kleinen Signalverschiebungen abgesehen – unverändert. Aus dem Spektrum kann ein Diederwinkel von 70° zwischen vicinalen Protonen abgeleitet werden (zur fehlenden Kopplung zwischen H-4/H-5



(1), R = R' = CO₂CH₃
(2), R = R' = CO₂H
(6), R = C₆H₅, R' = CO₂CH₃



und H-6/H-7 siehe^[7]). Die Daten sind mit einer Beteiligung von Form B – jedenfalls mehr als 2% – nicht vereinbar^[3, 7]. Aus dem NMR-Spektrum der Säure (2) geht das gleiche hervor (siehe Tabelle).

Tabelle. NMR-Spektren der Verbindungen (1), (2) und (6) (interpretiert nach [2, 3, 6, 7]). Die Spektren sind nicht temperaturabhängig.

Verb., Lösungsmittel	Signale (τ)	Zuordnung
(1) CCl ₄	2.94 (2H/d), J = 3.0 Hz 4.02 (2H/d), J = 3.0 Hz 4.09 (2H) [a] 6.33 (6H/s)	H-3, H-8, Form A H-4, H-7, Form A H-5, H-6, Form A Methylester-Protonen
(2) (CD ₃) ₂ CO	2.88 (2H/d) 3.96 (4H/asymm. m) 3.5 (2H/br. s)	H-3, H-8, Form A H-4–H-7, Form A Säure-Protonen
(6) CCl ₄	2.85 (s) } 6H 2.79 (s) [b] } 3.75–4.40 (5H/m) 6.58 (3H/s)	Aromat. Protonen + H-3, Form A H-4–H-8 Methylester-Protonen

[a] Unregelmäßiges Singulett.

[b] Schulter.

Die Anwesenheit von Form B bei der Säure (2) wird völlig durch die bekannte Tatsache ausgeschlossen, daß (2) unter normalen Bedingungen^[8] kein cyclisches Anhydrid

[1] G. Schröder, J. F. M. Oth u. R. Merényi, Angew. Chem. 77, 774 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 752 (1965); G. Schröder u. J. F. M. Oth, Tetrahedron Lett. 1966, 4083; J. F. M. Oth u. J. M. Gilles, ibid. 1968, 6259; S. M. Johnson, I. C. Paul u. G. S. D. King, J. Chem. Soc. B 1970, 643.

[2] F. A. L. Anet u. L. A. Bock, J. Amer. Chem. Soc. 90, 7130 (1968).

[3] F. A. L. Anet, A. J. R. Bourn u. Y. S. Lin, J. Amer. Chem. Soc. 86, 3576 (1964).

[4] J. F. M. Oth, R. Merényi, Th. Martini u. G. Schröder, Tetrahedron Lett. 1966, 3087.

[5] D. E. Gwynn, G. M. Whitesides u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 87, 2862 (1965).

[6] E. Grovenstein jr., T. C. Campbell u. T. Shibata, J. Org. Chem. 34, 2418 (1969).

[7] J. A. Elix, M. V. Sargent u. F. Sondheimer, J. Amer. Chem. Soc. 92, 973 (1970).

[8] D. Bryce-Smith u. J. E. Lodge, Proc. Chem. Soc. 1961, 332; J. Chem. Soc. 1963, 695.

[9] D. Bryce-Smith, A. Gilbert u. J. Grzonka, Chem. Commun. 1970, 498.

[*] Prof. Dr. D. Bryce-Smith, Dr. A. Gilbert und J. Grzonka
Department of Chemistry, University of Reading
Whiteknights Park, Reading RG6 2AD (England)