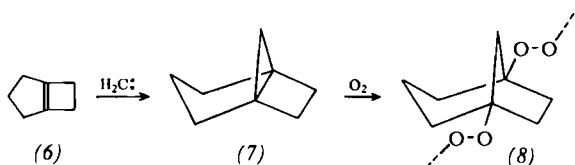


Der Kohlenwasserstoff (7) setzt sich sogar bei tiefer Temperatur schnell mit zahlreichen Elektrophilen um. Er ist jedoch thermisch bemerkenswert stabil ($t_{1/2} = 20$ Std. bei 200°C). Dies beruht auf Einschränkungen aufgrund von Orbitalsymmetrie-Beziehungen und auf der Schwierigkeit, in einem Bicyclo[3.2.1]octan Doppelbindungen zu den Brückenköpfen einzuführen.



Das Propellan (7) kann auch durch Reduktion von 1,5-Dibrombicyclo[3.2.1]octan mit naszierendem Wasserstoff dargestellt werden. Versuche, auf diesem Weg zu kleineren Propellanen zu gelangen, schlugen jedoch fehl. Vielleicht erweist sich das kürzlich dargestellte Bicyclo[2.2.0]hex-1(4)-en^[8] als geeignetes Ausgangsmaterial für einige dieser Verbindungen.

[1] E. C. Lupton jr., unveröffentlichte Ergebnisse aus unserem Laboratorium.

[2] R. B. Turner u. W. R. Meador, J. Amer. Chem. Soc. 79, 4133 (1957).

[3] K. B. Wiberg u. A. de Meijere, Tetrahedron Lett. 1969, 519.

[4] A. de Meijere, unveröffentlichte Ergebnisse aus unserem Laboratorium.

[5] B. S. Rabinovitch, E. W. Schlag u. K. B. Wiberg, J. Chem. Phys. 28, 504 (1958).

[6] K. B. Wiberg, J. E. Hiatt u. G. J. Burgmaier, Tetrahedron Lett. 1968, 5855; K. B. Wiberg u. G. J. Burgmaier, ibid. 1969, 317; P. A. Gassman, A. Topp u. J. W. Keller, ibid. 1969, 1093.

[7] K. B. Wiberg, G. J. Burgmaier, K. Shen, S. J. LaPlaca, W. C. Hamilton u. M. D. Newton, J. Amer. Chem. Soc. 94 (1972), im Druck.

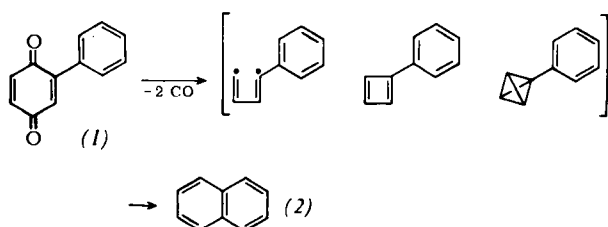
[8] K. B. Wiberg, G. J. Burgmaier u. P. Warner, J. Amer. Chem. Soc. 93, 246 (1971).

Die Blitz-Vakuum-Thermolyse von *p*-Benzochinonen

Von H. J. Hageman und U. E. Wiersum (Vortr.)^[*]

Kürzlich wurde gefunden^[1], daß Phenyl-*p*-benzochinon (1) bei der Blitz-Vakuum-Thermolyse zwei Moleküle CO abspaltet; als Hauptprodukt entsteht Naphthalin (2) (54% bezogen auf umgesetztes Ausgangsmaterial). In Analogie zu massenspektroskopischen Befunden^[2] wurde die Bildung von (2) als intramolekulare Abfangreaktion der Butadiendiradikal-, Cyclobutadien- oder Tetrahedrangruppierung durch die Phenylgruppe angesehen.

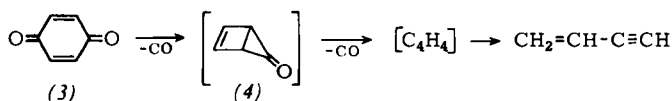
Bei der Blitz-Vakuum-Thermolyse von *p*-Benzochinon (3)^[3] führt der Verlust zweier Moleküle CO zu einer Spezies C_4H_4 . Ihre Struktur verdient Interesse, weil Cyclobutadien oder Tetrahedran in Frage kommen, obwohl Vinylacetylen stabiler als diese beiden Isomeren ist^[4, 5].



[*] Dr. H. J. Hageman und Dr. U. E. Wiersum
Akzo Research Laboratories Arnhem,
Corporate Research Department
Velperweg 76, Arnhem (Niederlande)

Falls die CO-Moleküle schrittweise abgegeben werden, muß auch Cyclopentadienon als Zwischenstufe in Betracht gezogen werden. Aus der Tatsache, daß die Blitz-Vakuum-Thermolyse von *o*-Benzochinon in befriedigender Ausbeute 4,7-Methano-3a,4,7,7a-tetrahydroinden-1,8-dion liefert^[6], kann man schließen, daß intermediär auftretendes Cyclopentadienon dabei stärker zur Dimerisierung als zur Abgabe eines weiteren Moleküls CO neigt.

Zur Thermolyse wurde *p*-Benzochinon bei maximal 1 Torr in ein leeres, von außen auf 850°C geheiztes Quarzrohr einsublimiert. Das an einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Fläche ausgefrorene flüssige Produkt bestand aus Vinylacetylen (70%), Benzol (15.6%), Styrol (8.8%), Phenylacetylen (1.8%), Inden (2.0%) sowie geringen Anteilen weiterer Produkte, von denen Toluol und Naphthalin identifiziert wurden. Bei keinem unserer Experimente mit *p*-Benzochinon fanden wir das Cyclopentadienon-Dimere. Das bedeutet, daß Cyclopentadienon kein Zwischenprodukt des thermolytischen Abbaus von *p*-Benzochinon ist. Es konnte gezeigt werden, daß das Hauptprodukt Vinylacetylen nicht durch Dimerisierung von Acetylen entsteht, das sich durch direkte Fragmentierung von *p*-Benzochinon bilden könnte.



Da Cyclopentadienon als Zwischenprodukt der Thermolyse von (3) ausscheidet, glauben wir die Unterschiede in der thermolytischen Fragmentierung von *o*- und *p*-Benzochinon dadurch erklären zu können, daß aus *p*-Benzochinon primär ein Cyclopropanon entsteht. Bicyclo[2.1.0]pent-2-en-5-on (4) kann gut eine C_4H_4 -Spezies liefern (Butadiendiradikal, Cyclobutadien oder Tetrahedran), die dann in Vinylacetylen übergeht, denn es ist bekannt^[7], daß Cyclopropanone unter relativ milden Bedingungen CO verlieren.

1,2- und 1,4-Naphthochinone zeigen bei der thermischen Fragmentierung ähnliche Unterschiede^[8].

[1] H. J. Hageman u. U. E. Wiersum, Chem. Commun. 1971, 497.

[2] T. A. Elwood u. M. M. Bursey, Org. Mass. Spectrometry 1, 537 (1968).

[3] H. J. Hageman u. U. E. Wiersum, Tetrahedron Lett. 1971, 4329.

[4] E. Hedaya, I. S. Krull, R. D. Miller, M. E. Kent, P. F. D'Angelo u. P. Schissel, J. Amer. Chem. Soc. 91, 6880 (1969).

[5] P. B. Shevlin u. A. P. Wolf, J. Amer. Chem. Soc. 92, 406 (1970).

[6] D. C. De Jongh u. D. A. Brent, J. Org. Chem. 35, 4204 (1970).

[7] R. Breslow u. C. Ryan, J. Amer. Chem. Soc. 89, 3073 (1967).

[8] H. J. Hageman u. U. E. Wiersum, noch unveröffentlicht.

Einige Eigenschaften einer dreigliedrigen cyclischen Diradikalzwischenstufe

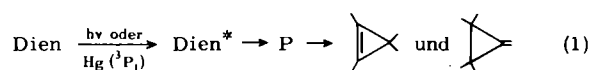
Von R. Srinivasan und S. Boué (Vortr.)^[*]

Die photoinduzierte Elektrocyclisierung eines konjugierten Diens zu einem Cyclobuten ist gut bekannt^[1]; sie

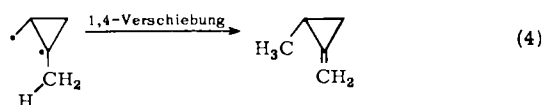
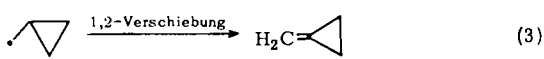
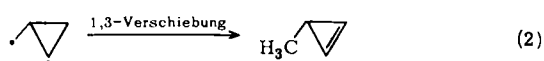
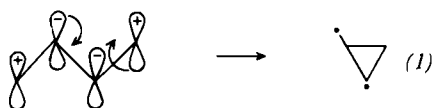
[*] Dr. R. Srinivasan
IBM-Corporation, T. J. Watson Research Center,
P. O. Box 218, Yorktown Heights, N. Y. 10598 (USA)
Dr. S. Boué
Freie Universität Brüssel, Abteilung Organische Chemie,
B-1050 Brüssel (Belgien)

geht formal vom $\psi_1^2\psi_2\psi_3$ -Zustand aus. Es wurde jedoch gezeigt^[2], daß die treibende Kraft von einem nennenswerten Beitrag des $\psi_1^2\psi_3^2$ -Zustandes zur Wellenfunktion des Gesamtsystems herrührt, und entsprechend gehorcht die Reaktion der ψ_3 -Orbitalsymmetrie^[1], d.h. der Ringschluß verläuft disrotatorisch und ist spezifisch für den angeregten Singulettzustand.

Vor drei Jahren entdeckten wir^[3], daß bei elektronischer Anregung eines linear konjugierten Diens auch Produkte mit dreigliedrigen Ringen entstehen, speziell Cyclopropen- und Methylcyclopropan-Derivate. Demnach kann das angeregte Dien durch 1,3- p_π -Bindungsüberlappung von Atomorbitalen deaktiviert werden; dieser Vorgang ist unabhängig von der Multiplizität des Zustandes, denn er läuft sowohl bei $\text{Hg}(^3\text{P}_1)$ -Sensibilisierung als auch bei direkter Bestrahlung in der Gasphase oder in Lösung ab^[4]. Kinetische Analysen^[4-6] der Löschmessungen schlossen aus, daß der Ringschluß zu Cyclopropenen unter gleichzeitiger Wasserstoffverschiebung erfolgt und legten die Vermutung einer labilen Vorstufe P als tatsächliches primäres Photoprodukt nahe [Gl. (1)].

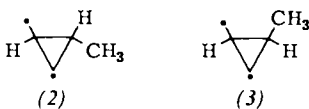


Wir nahmen für P die Struktur des früher postulierten^[1] cyclischen Diradikals (1) an, das sich durch Wasserstoffverschiebung entsprechend den Gleichungen (2) bis (4) umlagern kann.



Diese Vorstellung wurde durch mehrere Befunde gestützt. Die wichtigsten sind: 1. $\text{P}[\equiv(1)]$ wird durch das Dien im Grundzustand gelöscht, während $\Phi_{\text{Cyclobuten}}$ von der Dienkonzentration unabhängig ist.

2. Der Übergang von P in die Endprodukte kommt durch Wasserstoffverschiebung zustande; die erforderliche freie Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger nimmt in der Reihenfolge $1,3 < 1,2 \approx 1,4$ zu. Erwartungsgemäß ließ sich ein starker Einfluß der Größe der überschüssigen Schwingungsenergie von P auf die Produktverteilung beobachten.

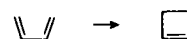


3. Der S_1 -Zustand von *cis*- und *trans*-1,3-Pentadienen führt zu zwei unterschiedlichen Vorstufen, die als (2) bzw. (3) gedeutet werden.

4. Bei der Bildung von P ist eine Energiebarriere zu überwinden^[7], denn die Cyclopropene werden sowohl bei $\text{Hg}(^3\text{P}_1)$ -Sensibilisierung ($E_T = 112 \text{ kcal/mol}$) als auch bei direkter Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 253.7 nm gebildet, nicht aber bei Verwendung organischer Sensibilisatoren ($E_T \leq 75 \text{ kcal/mol}$), während dabei die *cis-trans*-Isomerisierung noch stattfindet ($E_T = \text{Triplettenenergie des Sensibilisators}$).

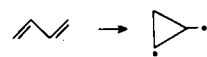
Wir nehmen an, daß zur Erklärung der inneren $\text{S}_1 \rightarrow \text{S}_0$ -Umwandlung in den Diensystemen die cyclische, diradikalische Spezies von grundlegender Bedeutung ist. Während nämlich im T_1 -Dien die durch eine 90° -Drehung eines endständigen p_π -Orbitals entspannte Konformation mit dem entsprechend verdrehten Grundzustand energetisch entartet ist und sich so ein Weg für den $\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0$ -Übergang bietet, trifft das für den S_1 -Zustand nicht mehr zu^[8].

Oosterhoff und van der Lugt^[2] haben gezeigt, daß die Energieprofile für den Übergang

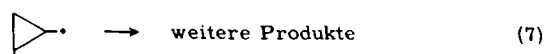
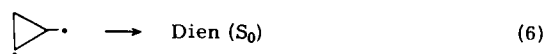
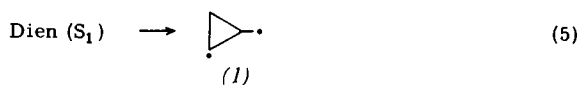


ausgehend vom S_1 - und vom S_0 -Zustand irgendwo längs der Reaktionskoordinate entartet sind; dies wäre eine Möglichkeit der Energiedissipation im S_1 -Dien, allerdings nur für den kleinen Anteil der in der *s-cis*-Konfiguration vorliegenden angeregten Moleküle. Eine symmetriekontrollierte 1,3- p_π -Bindungsüberlappung würde weder von dieser Einschränkung betroffen noch benötigte sie einen $\psi_1^2\psi_3^2$ -Beitrag als treibende Kraft für einen Ringschluß, der demnach für einen „heißen“ T_1 -Zustand möglich ist (ψ_2 und ψ_3 haben bezüglich eines 1,3-Ringschlusses die gleiche Symmetrie) – und sie würde auch verstehen lassen, daß bei der internen Umwandlung des S_1 -Diens die geometrische Konfiguration bis zu 90% erhalten bleibt ($\Phi_{\text{cis} \rightleftharpoons \text{trans}}$ liegt für die 1,3-Pentadiene bei direkter Einstrahlung in der Größenordnung von 10%^[4]).

Es wird daher angenommen, daß die Energieprofile in S_1 und S_0 für den Übergang



mit dem Fortschreiten der Reaktion entlang der Reaktionskoordinate entarten und daß die Energiedissipation in S_1 zum größten Teil auf diesem Wege erfolgt; dasselbe gilt für die *cis-trans*-Isomerisierung an einer Doppelbindung des Diens. Der Prozeß erscheint außergewöhnlich, weil sowohl Cyclisierung als auch Ringöffnung konrotatorisch ablaufen. Nach der kinetischen Beschrei-



bung in den Gleichungen (5) und (6) ist dies eine „Reaktion ohne Reaktion“ mit einem Diradikal als Durchgangsstadium, ähnlich wie es *Turro*^[9] zur Erklärung der Dissipation elektronischer Energie diskutiert.

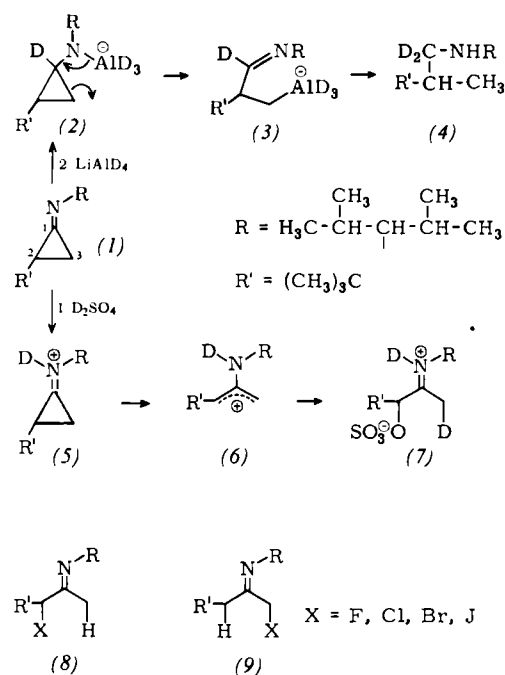
Wenn man die erwartete niedrige Schwelle für Reaktion (6) voraussetzt und die Aktivierungsenergien für Wasserstoffverschiebungen entsprechend Reaktion (7) berücksichtigt, erscheint der Mechanismus recht plausibel und erklärt auch die niedrigen Quantenausbeuten ($\approx 10^{-2}$) bei der Cyclopropan- und Methylcyclopropanbildung.

- [1] R. Srinivasan, J. Amer. Chem. Soc. 90, 4498 (1968), und dort zit. Lit.
 [2] W. Th. A. M. van der Lugt u. L. J. Oosterhoff, J. Amer. Chem. Soc. 91, 6042 (1969).
 [3] R. Srinivasan u. S. Boué, Tetrahedron Lett. 1970, 203.
 [4] S. Boué u. R. Srinivasan, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3226 (1970).
 [5] R. Srinivasan u. S. Boué, J. Amer. Chem. Soc. 93, 5606 (1971).
 [6] S. Boué u. R. Srinivasan, Mol. Photochem. 4 (1972), im Druck.
 [7] Eine Energiebarriere konnte beim Ringschluß 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien \rightarrow 1,3,3-Trimethylcyclobuten nachgewiesen werden; vgl. hierzu R. Srinivasan u. S. Boué, J. Amer. Chem. Soc. 93, 550 (1971).
 [8] N. C. Baird, Mol. Photochem. 2, 53 (1970); N. C. Baird u. R. M. West, J. Amer. Chem. Soc. 93, 4427 (1971); E. M. Evleth, Chem. Phys. Lett. 3, 122 (1969); J. Saltiel, J. Amer. Chem. Soc. 90, 6393 (1968), und dort zit. Lit.
 [9] Vgl. N. J. Turro, Angew. Chem. 84, 317 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Heft 4 (1972).

Cyclopropanimine

Von Helmut Quast (Votr.), Rolf Frank und Edeltraud Schmitt^[*]

Eine ergiebige Synthese des Cyclopropanimins (1) gelingt durch eine 1,3-Eliminierung von HBr aus (8), $X=Br^{[1]}$. Im folgenden werden Ringöffnungsreaktionen dieses neuen Heteroanalogons des Methylcyclopropan mitgeteilt.



[*] Doz. Dr. H. Quast, Dipl.-Chem. R. Frank und E. Schmitt
 Institut für Organische Chemie der Universität
 87 Würzburg, Landwehr

Dem Angriff an C-1 durch nucleophile Agentien (KOH, $LiAlD_4$) folgt eine regiospezifische Spaltung der Bindung zwischen C-1 und C-3: Durch zweitägiges Kochen von (1) unter Rückfluß mit $LiAlD_4$ in Äther entstehen 80–90% (4). Die Isomerisierung (2) \rightarrow (3) entspricht der Cyclopropylmethyl-Carbanion-Umlagerung und der basenkatalysierten Ringöffnung von Cyclopropanonen bei der Favorskii-Reaktion.

Im Gegensatz hierzu liefern starke Säuren unter milden Bedingungen Produkte der 2,3-Spaltung. D_2SO_4 in CH_2Cl_2 überführte (1) glatt in das Zwitterion (7), Ausbeute 87–95%. Mit Halogenwasserstoffsäuren in CH_2Cl_2 erhält man (im Falle von HF erst nach Zusatz von HSO_3F) in 66–85% Ausbeute die α -Halogenimine (8) und (9), wobei das Isomerenverhältnis [(8) : (9)] = 94:6 (F), 94:6 (Cl), 91:1 (Br), 93:7 (J) nicht von der Nucleophilie des Anions abhängt. Diese Reaktion läßt sich am besten durch eine disrotatorische Ringöffnung von (5) interpretieren. Cyclopropanimine können offensichtlich als Vorstufen – ohne austretende Gruppen – für 2-Aminoallylkationen wie z. B. (6) fungieren.

[1] Vgl. H. Quast, E. Schmitt u. R. Frank, Angew. Chem. 83, 728 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 651 (1971).

Einblicke in die Struktur kleiner cyclischer Carbo-Kationen durch MO-Berechnungen

Von Paul v. R. Schleyer^[*]

Aus experimentellen Untersuchungen ist über die genauere Struktur von Carbo-Kationen nur sehr wenig bekannt. Durch Molekül-Orbital-Berechnungen können jedoch Informationen erhalten werden^[1–8], die ihrerseits zur experimentellen Bestätigung der Ergebnisse anregen^[9–13]. Eine Reihe solcher Berechnungen wurde in Zusammenarbeit mit Prof. L. C. Allen, Princeton^[11–14], sowie besonders mit Prof. J. A. Pople und Dr. Leo Radom, Carnegie Mellon University^[13, 5–8], ausgeführt.

Frühere Erfahrungen mit semi-empirischen (Valenzelektronen-) Methoden (CNDO, MINDO, NDDO) besagten, daß hierbei Strukturen mit kleinen Ringen zu stark begünstigt werden^[2]; für allgemein anwendbar hielt man diese Methoden daher nicht. Poples ab-initio-Verfahren (unter Einbeziehung aller Elektronen) erfaßt die gesamte Geometrie mit einem minimalen Satz von Basisfunktionen (STO-3G); verbesserte Energiewerte lassen sich mit einem erweiterten Ansatz (4-31G) erhalten. Die Ergebnisse werden zwar noch immer nicht allen Ansprüchen gerecht, stimmen aber mit den vorliegenden experimentellen Daten überein. Eine Auswahl der wichtigsten Ergebnisse ist im folgenden wiedergegeben:

1. Eine Verzerrung der Methylspezies $(H_3)_2CH_2^+$ hat beim Kation eine andere Wirkung als beim Anion oder beim Radikal^[11, 4]. Die Verkleinerung des H_3CH_2 -Winkels von 120 auf 90° erhöht die Inversionsbarriere im Methyl-Anion und begünstigt eine nicht-ebene Struktur des Methyl-Radikals; hingegen erhöht eine solche 90°-Deformation beim Methyl-Kation die Kraftkonstante der CH_3 -Knickschwingung (out-of-plane C–H₃ bending).
2. „Klassische“ Strukturen sind gegenüber solchen mit Protonenbrücken bei Äthyl- und vor allem Vinyl-Kationen bevorzugt^[2, 8]. Die Vinyl-Kationen sind in linearer An-

[*] Prof. Dr. P. v. R. Schleyer
 Department of Chemistry, Princeton University,
 Princeton, New Jersey 08540 (USA)