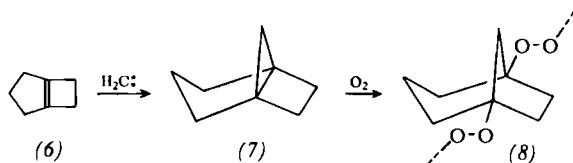


Der Kohlenwasserstoff (7) setzt sich sogar bei tiefer Temperatur schnell mit zahlreichen Elektrophilen um. Er ist jedoch thermisch bemerkenswert stabil ($t_{1/2} = 20$ Std. bei 200°C). Dies beruht auf Einschränkungen aufgrund von Orbitalsymmetrie-Beziehungen und auf der Schwierigkeit, in einem Bicyclo[3.2.1]octan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

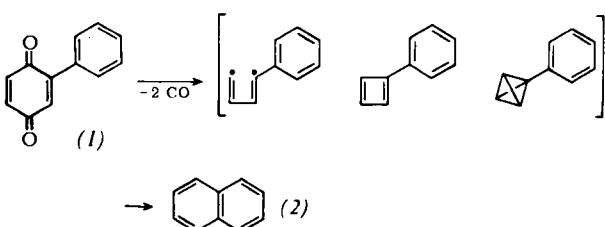
[8] K. B. Wiberg, G. J. Burgmaier u. P. Warner, J. Amer. Chem. Soc. 93, 246 (1971).

Die Blitz-Vakuum-Thermolyse von p-Benzochinonen

Von H. J. Hageman und U. E. Wiersum (Vortr.)^[1]

Kürzlich wurde gefunden^[11], 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 Tetrahedrantgruppierung durch die Phenylgruppe angesehen.

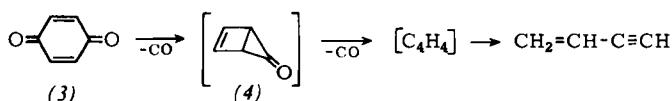
Bei der Blitz-Vakuum-Thermolyse von p-Benzochinon (3)^[13] führt der Verlust zweier Moleküle CO zu einer Spezies C₄H₄. Ihre Struktur verdient Interesse, weil Cyclobutadien oder Tetrahedran in Frage kommen, obwohl Vinylacetylen stabiler als diese beiden Isomeren ist^[4, 5].



[*] 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,4,7a-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 eingeschmolzen. 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 C₄H₄-Spezies liefern (Butadien-diradikal, 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.)^[1]

Die photoinduzierte Elektrocyclisierung eines konjugierten Dienis zu einem Cyclobuten ist gut bekannt^[11]; 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)