

alen Resonanzfeldstärken, bei denen die ($\Delta m = 1$)-Übergänge auftreten, zu^[3]:

$$\begin{aligned} H_{xy1} &= H_0 - D' \quad \left\{ \begin{array}{l} \tilde{H} \perp \tilde{z} \\ H_{xy2} = H_0 + D' \end{array} \right. \\ H_{x1} &= H_0 - 2D' \quad \left\{ \begin{array}{l} \tilde{H} \parallel \tilde{z} \\ H_{x2} = H_0 + 2D' \end{array} \right. \\ H_{xz} &= H_0 \quad \tilde{H} \text{ beliebig zu } \tilde{z} \end{aligned}$$

Dabei bedeuten: $H_0 = h\nu/(g\beta)$, $D' = D/(g\beta)$, ν = Frequenz des Mikrowellenfeldes $\tilde{H}_1 \perp \tilde{H}$.

Bei einer statistischen Gleichverteilung der Molekülachsen \tilde{z} in bezug auf die Richtung des äußeren Feldes \tilde{H} sind die ESR-Übergänge nicht auf die axialen Resonanzfeldstärken beschränkt. Das resultierende ESR-Spektrum ist dann die Summe der Spektren der statistisch verteilten Radikale.

Bei großer Linienbreite oder kleinem Nullfeldparameter können die axialen Resonanzfeldstärken nicht mehr direkt dem Spektrum entnommen werden. Eine Bestimmung des Nullfeldparameters gelingt hier durch Spektrensimulation und Vergleich mit den experimentellen Daten. Das ESR-Spektrum von (2) wurde mit einem Computerprogramm berechnet^[4]. Aus rechentechnischen Gründen wurde dabei als Linienform eine Lorentzkurve gewählt. Die beste Übereinstimmung zwischen experimentellem und berechnetem ESR-Spektrum ergab sich für den Nullfeldparameter $D' = 28.5$ G bei einer Halbwertsbreite von $B = 15$ G. Das berechnete Spektrum und die entsprechenden axialen Resonanzfeldstärken sind in Abbildung 2b wiedergegeben. Bei einem Vergleich der Abbildungen 2a und 2b fällt die erhöhte Intensität des mittleren Maximums im experimentellen Spektrum auf. Der Unterschied ist auf die zusätzliche ESR-Absorption der Radikalmoleküle im Dublettzustand zurückzuführen. Überlagert man dem Quartettspektrum noch ein Dublettspktrum mit gleicher Linienform und Halbwertsbreite, so erhält man das ESR-Spektrum der Abbildung 2c. Dabei wurde berücksichtigt, daß Quartett- und Dublettzustände thermisch praktisch gleich stark besetzt sind und im Verhältnis 1:1 stehen. Experimentelles und berechnetes Spektrum stimmen jetzt gut überein. Damit erweist sich (2) als ein Radikal mit magnetischer Dipolkopplung zwischen den Radikalelektronen, dessen Grundzustand durch energetisch dicht benachbarte Dublett- und Quartettzustände charakterisiert ist.

Eingegangen am 6. Juli 1972 [Z 675]

[1] G. Schmauß, H. Baumgärtel u. H. Zimmermann, Angew. Chem. 77, 619 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 596 (1965).

[2] G. Kothe, E. Ohmes, J. Brickmann u. H. Zimmermann, Angew. Chem. 83, 1015 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 938 (1971).

[3] J. Brickmann u. G. Kothe, J. Chem. Phys., im Druck.

[4] K. Reibisch, G. Kothe u. J. Brickmann, persönliche Mitteilung.

[5] R. Kuhn, F. A. Neugebauer u. H. Trischmann, Angew. Chem. 77, 43 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 72 (1965).

[6] R. Kuhn, F. A. Neugebauer u. H. Trischmann, Monatsh. Chem. 97, 525 (1966).

[7] E. Ohmes, G. Kothe, A. Naujok u. H. Zimmermann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 895 (1971).

[8] Wir danken Fräulein Annemarie Naujok für ihre Hilfe bei den Messungen.

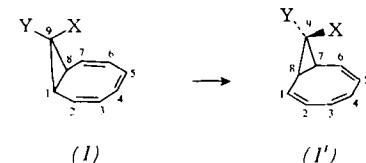
[9] A. Hudson u. G. R. Luckhurst, Mol. Phys. 13, 409 (1967).

Eine entartete Umlagerung des *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triens^[1]

Von Frank-Gerrit Klärner^[*]

Das thermische Verhalten von *cis*-Bicyclo[6.1.0]nonatrien ist sehr intensiv untersucht worden. Bis jetzt wurden drei Typen von Umlagerungsreaktionen beschrieben: die Bildung von Dihydroindenonen^[2], von *cis*-Bicyclo[5.2.0]nona-2,5,8-trienen^[3-5] und von Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trienen^[6-9].

Wir haben einen weiteren Umlagerungstyp entdeckt, der im beobachteten Fall energetisch den konkurrierenden Prozessen vorgelagert ist und in einer entarteten Umlagerung des Systems besteht.

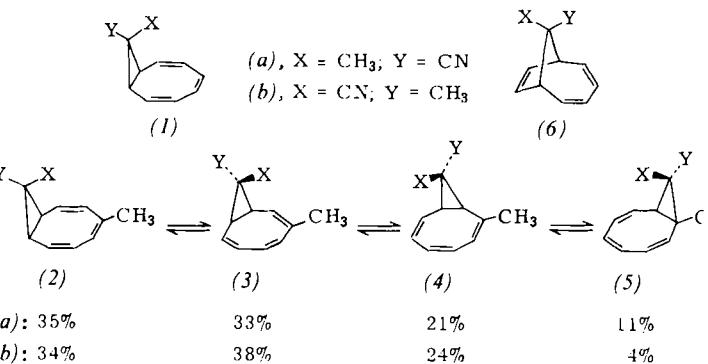


Für den experimentellen Nachweis dieser Umlagerung (1) → (1') war außer der Substitution am Kohlenstoffatom C-9 eine Markierung im Achtring notwendig.

Als Modellverbindungen synthetisierten wir die 4,9-Dimethyl-*cis*-bicyclo[6.1.0]nonatrien-9-carbonitrile (2a) und (2b). Ausgehend von den getrennten Diastereomeren (1a) und (1b)^[9] ergab die Bromierung, die Dehydrohalogenierung mit 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en^[10] und die Umsetzung mit Li[Cu(CH₃)₂]^[11] nur (2a) (Fp = 43°C) bzw. (2b) (Fp = 60°C)^[12].

Die Stereochemie an C-9 ist bei den Epimeren (2a) und (2b) durch die Ausgangsstoffe (1a) und (1b) festgelegt. Die 4-Position der vinylischen Methylgruppe geht aus ¹H-NMR-spektroskopischen Messungen in Anwesenheit des paramagnetischen Europiumkomplexes Eu(DPM)₃^[13] hervor. Unter dem Einfluß des Europiumkomplexes zeigen die Vinylprotonen von (2a) und (2b) die gleiche Aufspaltung wie die entsprechenden Protonen der Ausgangsverbindungen (1a) und (1b). Die Intensitäten der Signale, die in den Spektren von (1a) und (1b) den Protonen H-2, H-3, H-6, H-7 sowie H-4 und H-5 zugeordnet werden können, verhalten sich bei (2a) und (2b) erwartungsgemäß nur noch wie 4:1.

Die Thermolyse sowohl von (2a) als auch (2b) führt bereits bei 102.5°C (in benzolischer Lösung) zu Gleichgewichtsgemischen der Isomere (2) bis (5) (durch das ¹H-NMR-Spektrum identifiziert) im angegebenen Mengenverhältnis (¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt).



[*] Dr. F.-G. Klärner
Abteilung für Chemie der Universität Bochum
4630 Bochum-Querenburg
Buscheystraße

Aus der zeitlichen Verfolgung der Isomerisierung (2) \rightarrow (3) (Umsatz bis 10%) bei 102.5°C ließen sich die Geschwindigkeitskonstanten^[14] k_{2a3a} und k_{2b3b} zu 1.3×10^{-4} bzw. $1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und damit die freien Aktivierungsenergien zu $\Delta F^* = 28.8$ bzw. 29.0 kcal/mol bestimmen.

Die Wanderung des Kohlenstoffatoms C-9 entlang der Peripherie des Achtrings verläuft mit hoher Stereoospezifität. Eine *exo-endo*-Isomerisierung der Verbindungen (2) bis (5) ist unter den Thermolysebedingungen auch nach mehrjähriger Reaktionsdauer nicht zu beobachten. Die stereochemische Integrität von C-9 bleibt bis zur Temperatur von 180°C gewahrt, bei der sich (1) in (6) umlagert. Aus den Geschwindigkeitskonstanten für die Umlagerung (1) \rightarrow (6) (bei 180.2°C: $k_{1a6a} = 0.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $k_{1a6b} = 3.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $k_{1b6a} = 4.8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $k_{1b6b} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$)^[14] und den erwähnten Geschwindigkeitskonstanten für die Umlagerung (2) \rightarrow (3) lässt sich extrapoliieren, daß die Stereochemie an C-9 selbst nach 10^4 Reaktionsschritten nicht verloren geht.

Die beobachtete Stereochemie entspricht einer Inversion am Kohlenstoffatom C-9 und erfüllt damit die stereochemischen Voraussetzungen für einen Orbital-Symmetrie-kontrollierten Prozeß^[15]. Für den einstufigen Verlauf der entarteten Umlagerung (1) \rightarrow (1') wird im Übergangszustand die Überlappung aller acht an der Isomerisierung beteiligten Orbitale gefordert. Der Übergangszustand setzt daher die weitgehende Einebnung von mindestens sieben Kohlenstoffatomen (C-1 bis C-7) voraus und sollte eine größere konformative Spannung als der Grundzustand aufweisen. Seine Geometrie hat ähnliche konformative Voraussetzungen wie das Homotropylium-Kation^[16], so daß für die Resonanzstabilisierung des Übergangszustandes die Beteiligung einer polaren Homotropylium-Struktur nicht auszuschließen ist.

Außer durch die stereochemischen Ergebnisse wird der synchrone Charakter der Umlagerung (1) \rightarrow (1') durch den energetischen Parameter wahrscheinlich gemacht. Der Unterschied der freien Aktivierungsenergien für die Öffnung der Cyclopropanbindung (C-1)-(C-9) in den Reaktionen (1) \rightarrow (1') und (1) \rightarrow (6) beträgt ca. 7 kcal/mol und legt damit einen aromatischen Übergangszustand^[17] nahe.

Eingegangen am 6. Juli 1972 [Z 678]

[1] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Herrn Professor W. R. Roth danke ich für anregende Diskussionen.

[2] Eine Übersicht findet man bei J. C. Barborak, T.-M. Su, P. v. R. Schleyer, G. Boche u. G. Schneider, J. Amer. Chem. Soc. 93, 279 (1971).

[3] P. Radlick, W. Fenical u. G. Alford, Tetrahedron Lett. 1970, 2707.

[4] A. G. Anastassiou u. R. C. Griffith, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3083 (1971).

[5] L. A. Paquette u. M. J. Epstein, J. Amer. Chem. Soc. 93, 5936 (1971).

[6] T. J. Katz, C. R. Nicholson u. C. A. Reilly, J. Amer. Chem. Soc. 88, 3832 (1966).

[7] E. Ciganek, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1979 (1966); A. G. Anastassiou, R. P. Cellura u. E. Ciganek, Tetrahedron Lett. 1970, 5267.

[8] D. Schönleber, Chem. Ber. 102, 1789 (1969).

[9] F.-G. Klärner, Tetrahedron Lett. 1971, 3611.

[10] H. Oediger, H.-J. Kabbe, F. Möller u. K. Eiter, Chem. Ber. 99, 2012 (1966).

[11] E. J. Corey u. G. H. Posner, J. Amer. Chem. Soc. 89, 3911 (1967); 90, 5615 (1968); G. M. Whitesides, W. F. Fischer, Jr., J. San Filippo, Jr., R. W. Bashe u. H. O. House, ibid. 91, 4871 (1969); G. H. Posner u. C. E. Whitten, Tetrahedron Lett. 1970, 4647; C. P. Casey u. R. A. Boggs, ibid. 1971, 2455; G. H. Posner u. D. J. Brunelle, ibid. 1972, 293.

[12] Von den hier beschriebenen Verbindungen liegen $^1\text{H-NMR}$ -, IR-, UV- und Massenspektren vor, die im Einklang mit den diskutierten Strukturen sind.

[13] J. K. M. Sanders u. D. H. Williams, J. Amer. Chem. Soc. 93, 641 (1971).

[14] Alle angegebenen Geschwindigkeitskonstanten wurden NMR-spektroskopisch mit einer Fehlergrenze von $\pm 10\%$ ermittelt.

[15] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969).

[16] J. L. von Rosenberg, Jr., J. E. Mahler u. R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2842 (1962); S. Winstein, C. G. Kreiter u. J. I. Brauman, ibid. 88, 2047 (1966).

[17] M. J. S. Dewar, Tetrahedron Suppl. 8, 75 (1966); Angew. Chem. 83, 859 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 761 (1971).

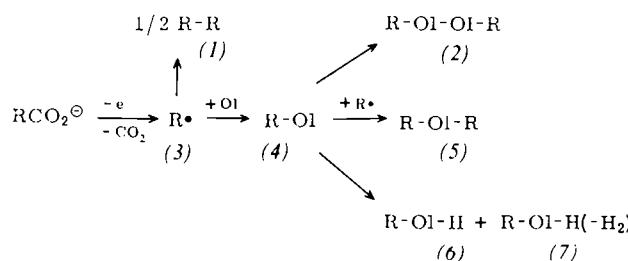
Einstufige Synthese von 1,n-Dicarbonsäurediestern durch Kolbe-Elektrolyse von Oxalsäure- und Malonsäurehalbester in Gegenwart von Olefinen^{[**][1]}

Von Hans Schäfer und Rudolf Pistorius^[1]

Durch Kolbe-Elektrolyse werden aus Carboxylaten Radikale in großer Strukturvielfalt zugänglich. Sie werden präparativ fast ausschließlich für die Darstellung von Dimeren genutzt^[2], während ihre Addition an Doppelbindungen kaum beschrieben worden ist^[3]. Im Rahmen unserer Arbeiten über die anodische Funktionalisierung von Olefinen haben wir begonnen, das präparative Potential der Addition von Kolbe-Radikalen eingehender zu untersuchen.

Bei der Elektrolyse von Oxalsäuremonoäthylester und Malonsäuremonomethylester in Gegenwart von Mono- und Diolefinen erhielten wir die in den Tabellen 1 und 2 aufgeführten Ester. Die Addukte wurden durch präparative Gaschromatographie abgetrennt und durch C, H-Analysen, NMR-, IR- und Massenspektrometrie oder durch Vergleich mit authentischen Substanzen charakterisiert.

Die Produktbildung lässt sich wie folgt deuten: Die anodisch erzeugten Radikale (3) dimerisieren zu (1)



und/oder addieren sich an das Olefin (Ol) zu (4), das zum Dimeren (2) kombiniert, mit (1) zu (5) kuppelt oder untergeordnet zu (6) und (7) disproportioniert.

Nach den bisherigen Befunden werden aus Dienen und Styrol Dimere vom Typ (2) einstufig mit guter Ausbeute zugänglich, während die Ausbeuten mit unkonjugierten Monoolefinen noch unbefriedigend sind. Das Verhältnis (2):(5) (Tabelle 1, Versuche 1 und 2) und das der (2)-Isomeren (Tabelle 1, Versuch 2) lässt sich durch die Stromdichte beeinflussen, was präparativ von zusätzlichem Interesse ist.

Elektrolyse von Malonsäuremonomethylester in Gegenwart von Styrol:

Eine Lösung von 80 ml Styrol, 30 g (0.26 mol) Malonsäuremonomethylester und 8 g (51 mmol) Kalium-

[*] Doz. Dr. H. Schäfer und cand. chem. R. Pistorius
Organisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.