

nenspektrum in 0.01 N HCl:  $\lambda_{\max}(\epsilon)=228$  (28 600), 274 (50 000), 337 (4 300) und 435 nm (8 300).  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (100 MHz) in  $\text{CF}_3\text{COOD}$ :  $\tau=7.32$  (s) C-6-Methyl, 6.72 (s) N-Methyl, 6.65 (s) N-Methyl, 5.83 (d) 4-H ( $J=2\text{Hz}$ )<sup>[12]</sup>. Massenspektrum:  $m/e=460$  (M).

Die niedrige Kopplungskonstante von 4-H im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von aus natürlichem Material gewonnenem (2) und synthetischem (2) lassen darauf schließen, daß in (2) eine Konformation (durch H-Brückenbindung zwischen dem Stickstoff an C-4 und der OH-Gruppe an C-12a bedingt?) vorliegt, in dem 4-H und 4a-H einen Diederwinkel von 65–105° zueinander einnehmen.

Eine Totalsynthese von (1) kann als vollständig gelten, wenn eine Racematspaltung des synthetischen (2) gelingt, welche durch die leichte Epimerisierbarkeit am C-4 erschwert wird.

Eingegangen am 19. Februar 1973 [Z 809]

[1] „Aureomycin“ ist ein Warenzeichen der Lederle Laboratories in Pearl River, N. Y., für 7-Chlor-tetracyclin.

[2] C. R. Stephens, L. H. Conover, R. Pasternak, F. A. Hochstein, W. T. Moreland, P. P. Regna, F. J. Pilgrim, K. J. Brunings u. R. B. Woodward, J. Amer. Chem. Soc. 76, 2271 (1954).

[3] A. I. Scott u. C. T. Bedford, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2271 (1962).

[4] H. Muxfeldt, E. Jacobs u. K. Uhlig, Chem. Ber. 95, 2901 (1962).

[5] H. Muxfeldt, J. Behling, G. Grethe u. W. Rogalski, J. Amer. Chem. Soc. 89, 4991 (1967).

[6] J. R. D. McCormick, E. Jensen, P. Miller u. A. Doerschuk, J. Amer. Chem. Soc. 82, 3381 (1960).

[7] Unter *cis*-Hydroxylierung verstehen wir die Einführung einer Hydroxygruppe an C-12a *cis*-ständig zu 4a-H.

[8] H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kronig u. E. Pfeil, J. Prakt. Chem. 147, 257 (1937).

[9] R. W. Alder, P. S. Bowman, W. R. S. Steele u. D. R. Winterman, Chem. Commun. 1968, 723.

[10] Diese Methode zur Amidspaltung ist unseres Wissens neu und scheint allgemein anwendbar zu sein.

[11] F. R. Borch, M. D. Bernstein u. H. D. Durst, J. Amer. Chem. Soc. 93, 2897 (1971).

[12] M. Schach von Wittenau u. R. K. Blackwood, J. Org. Chem. 31, 613 (1966).

[13] Es ist bemerkenswert, daß eine zu (18) isomere Verbindung mit *syn*-ständigem 4a-H und 5a-H gegen Dicyano-dichlor-benzochinon inert ist.

## Diradikale als Intermediärprodukte chemischer Reaktionen; 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexadiyl<sup>[1]</sup>

Von Wolfgang R. Roth und Gerhard Erker<sup>[\*]</sup>

Tetramethylenäthan (1) ist wiederholt als Intermediärprodukt bei thermischen Umlagerungen postuliert worden<sup>[3]</sup>. Für seine Struktur wurde eine ebene sowie eine orthogonale Anordnung der Allyltriaden diskutiert<sup>[4]</sup>. Wir haben uns für ein Derivat von (1) interessiert, das 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexadiyl (2), in dem die Äthanobrücke eine ebene oder fast ebene Geometrie erzwingt.

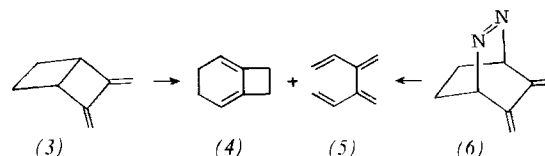
Das Anhydrid der Bicyclo[2.2.0]hex-5-en-2,3-dicarbonsäure<sup>[5]</sup> wurde nach katalytischer Hydrierung, Reduktion zum



[\*] Prof. Dr. W. R. Roth und Dipl.-Chem. G. Erker  
Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität  
4630 Bochum, Universitätsstraße 150

Diol, Überführung in das Ditosylat und Eliminierung mit Kalium-*tert*.-butanolat/DMSO in das 2,3-Dimethylenbicyclo[2.2.0]hexan (3) überführt<sup>[6]</sup>. (3) lagert sich in der Gasphase bei 110°C in ein Gemisch (67:33) aus Bicyclo[4.2.0]octa-1,5-dien (4)<sup>[7]</sup> und 3,4-Dimethylen-1,5-hexadien (5) um<sup>[8]</sup>.

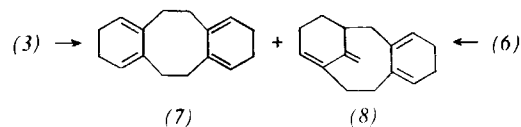
Ein Produktengemisch genau gleicher Zusammensetzung wird auch bei der Gasphasenthermolyse (110°C) des 5,6-Dimethylen-2,3-diaza-bicyclo[2.2.2]oct-2-ens (6) erhalten, das ausgehend von 1,2-Dihydrophthalsäuredimethylester über die Zwischenstufen des Diols, Ditosylats, *N*-Phenyl-triazolindion-Adduktes durch katalytische Hydrierung, alkalische Verseifung bzw. Eliminierung und Oxidation mit  $\text{CuCl}_2$  in ca. 8% Ausbeute ( $F_p=40^\circ\text{C}$ ) gewonnen wurde.



Bei der Zersetzung von (6) kann die intermediäre Bildung von (3) ausgeschlossen werden. Obwohl (3) und (6) vergleichbare thermische Stabilität besitzen, wird (3) bei der Thermolyse von (6) – weder im stationären noch im Strömungssystem – gebildet (Nachweis durch Gaschromatographie).

Die Bildung eines genau gleichen Produktengemisches, ausgehend von (3) sowie von (6), dessen Zusammensetzung weder durch die Reaktionstemperatur noch den Druck beeinflusst wird, deutet auf ein gemeinsames Intermediärprodukt, dem wir die Struktur des Diradikals 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexadiyl (2) zuschreiben.

Im Gegensatz zur Reaktion in der Gasphase erhält man beim Erhitzen von (3) sowie von (6) auf 110°C in verdünnten Cyclohexanlösungen hauptsächlich (ca. 65%) Dimere von (2), begleitet von ca. 5% des Produktgemisches (4)+(5) (67:33) und ca. 30% Polymeren. Aus der Dimerenfraction wurden die beiden Hauptprodukte, die zusammen etwa 80% ausmachen, gaschromatographisch isoliert. Aufgrund ihrer spektroskopischen Eigenschaften werden sie als Tricyclo[10.4.0.0<sup>4,9</sup>]hexadeca-4,8,12,16-tetraen (7) und 15-Methylentriacyclo[9.3.1.0<sup>3,8</sup>]pentadeca-3,7,11-trien (8) angesehen<sup>[9]</sup>.



Die gleichen Dimere werden frei von den Umlagerungsprodukten (4) und (5) auch bei der Photolyse (Philips HPK 125, Pyrex-Filter) von (6) (0.1-proz. Pentanlösung) neben Polymeren gebildet.

Bei der Bestrahlung einer 1 M Lösung von (6) in Hexafluorbenzol bei  $-180^\circ\text{C}$  in einem EPR-Gerät beobachtet man auf dem Hintergrund eines sich zunehmend verbreiternden Singulets ein Triplett-Spektrum, das (2) zugesprochen werden kann: Zentriert um 3300 Gauß erscheint ein 6-Linien-Spektrum ( $D=0.0204\text{ cm}^{-1}$ ;  $E=0.00159\text{ cm}^{-1}$ ) und bei 1650 Gauß mit geringerer Intensität der ( $\Delta m=2$ )-Übergang<sup>[10]</sup>.

Diese im EPR-Spektrometer beobachtete Triplett-Spezies scheint für die Bildung der Dimere verantwortlich zu

sein. Führt man nämlich die Thermolyse von (3) oder (6), gelöst in Hexachlorbutadien, im geheizten Probenkopf eines NMR-Gerätes durch, dann beobachtet man intensive Emissionssignale an Positionen, die den Absorptionssignalen der Dimeren entsprechen. Die gleichen kernpolarisierten Spektren wurden auch bei der im NMR-Gerät durchgeführten Photolyse von (6) (gelöst in Hexachlorbutadien) registriert<sup>[11]</sup>.

Für das Auftreten der CIDNP-Signale ist es erforderlich, daß zumindest ein Partner bei der Dimerenbildung sich in einem Triplett-Zustand befindet<sup>[12]</sup>. Im Hinblick auf die EPR-Versuche kann das Intermediärprodukt (2) diese Rolle übernehmen. Der zweite Partner kann entweder ein gleichartiges Triplett-Molekül oder ein Molekül des Ausgangsmaterials sein. Ein Hinweis, daß die Dimerisation bevorzugt zwischen zwei Triplett-Molekülen erfolgt, ergibt sich zum einen aus den nur in Emission auftretenden CIDNP-Signalen<sup>[11]</sup>, zum anderen aus der Tatsache, daß bei der Thermolyse bzw. Photolyse von (3) bzw. (6) das Triplett-Diradikal mit 1,3-Cyclohexadien oder mit 1,2-Dimethylen-cyclohexan nicht abgefangen werden konnte.

Die unterschiedliche Reaktionsweise von (2) bei der Erzeugung in der Gasphase und in Lösung dürfte Ausdruck einer unterschiedlichen Spinnultiplizität sein. In der Gasphase erfolgt der Übergang in den Triplett-Zustand nur langsam und kann nicht mit der Bildungsgeschwindigkeit von (4) und (5) konkurrieren. In Lösung ist die Wahrscheinlichkeit für einen „Intersystem-crossing-Prozeß“ sehr viel größer, und wir beobachten jetzt bevorzugt die Reaktionen des Triplets.

Eingegangen am 5. März 1973 [Z 818a]

[1] Wir danken Herrn Prof. Dr. W. Grimme für die Unterrichtung über die unabhängig durchgeführte Arbeit zu diesem Problem [2].

[2] W. Grimme u. H. J. Rother, *Angew. Chem.* 85, 512 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, Nr. 6 (1973).

[3] R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. B* 1970, 1675.

[4] J. J. Gajewski u. C. N. Shih, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 1675 (1972).

[5] E. E. van Tamelen, S. P. Pappas u. K. L. Kirk, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 6092 (1971).

[6] N. L. Bauld u. C.-S. Chang, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 7593, 7594 (1972).

[7] Die spektroskopischen Daten aller neuen Substanzen sind mit den angegebenen Strukturen im Einklang.

[8] L. Skattebøl u. S. Solomon, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 4506 (1965).

[9] Die spektroskopischen Eigenschaften von (7) und (8) unterscheiden sich von den von Bauld [6] angegebenen Daten für die Diels-Alder-Addukte von (3).

[10] Für die Aufnahme des Spektrums danken wir Herrn Prof. Dr. D. Schulte-Frohlinde, Mülheim/Ruhr.

[11] Für die Durchführung dieses Experiments und die Hilfe bei der Interpretation danken wir Herrn Prof. Dr. L. J. Oosterhoff und Herrn Dr. R. Kaptain, Leiden.

[12] G. L. Closs, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 1546 (1971).

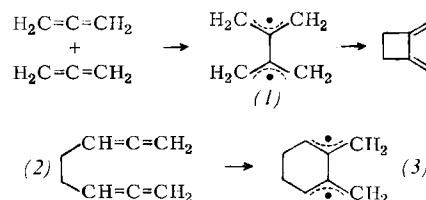
## Zum Mechanismus der Allendimerisierung

Von Wolfgang R. Roth, Margerita Heiber und Gerhard Erker<sup>[\*]</sup>

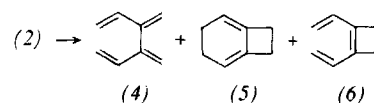
Tetramethylenäthan (1) ist wiederholt als Intermediärprodukt bei der Allendimerisierung postuliert worden<sup>[1]</sup>. Eine

[\*] Prof. Dr. W. R. Roth, Dipl.-Chem. M. Heiber und Dipl.-Chem. G. Erker  
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität  
4630 Bochum, Universitätsstraße 150

Überprüfung dieser Hypothese haben wir für 1,2,6,7-Octatetraen (2) versucht, das bei einem analogen Reaktionsverlauf zur Bildung des Diradikals 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexadiyl (3) Anlaß geben sollte. Das Verhalten von (3) in der Gasphase sowie in Lösung wurde bereits beschrieben<sup>[2]</sup>.



Nach Skattebøl lagert sich (2) bei 310°C in 2,3-Dimethylen-1,5-hexadien (4) um<sup>[3]</sup>. Wir haben jetzt beobachtet, daß die Thermolyse von (2) bei 120°C in der Gasphase neben (4) zu Bicyclo[4.2.0]octa-1,5-dien (5) und 1,2-Divinyl-1-cyclobuten (6) führt<sup>[4]</sup>. Die Umlagerung folgt streng einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung und ist charakterisiert durch die Aktivierungsparameter:  $E_a = 24.8 \pm 0.2 \text{ kcal/mol}$ ;  $A = 0.9 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ .



Das Konzentrationsverhältnis der Umlagerungsprodukte ist unabhängig von der Reaktionstemperatur (80–150°C), nicht dagegen von Druck. Während unterhalb  $10^{-2}$  Torr praktisch nur (4) gebildet wird, beobachtet man bei ca. 1 Torr für die Isomeren (4), (5) und (6) ein Konzentrationsverhältnis von ca. 60:25:15, das sich mit steigenden Drucken zunehmend zugunsten von (5) verschiebt und in Lösung (unendlich hoher Druck) einen Wert von 40:60:0 erreicht.

Diese Druckabhängigkeit läßt sich verstehen, wenn die Umlagerung von (2) über ein schwingungsmäßig angeregtes Intermediärprodukt formuliert wird, dem wir die Struktur (3) zuschreiben<sup>[5]</sup>. Gelingt es dem Intermediärprodukt, seine Überschußenergie hinreichend schnell durch Stoß abzugeben (hoher Druck), dann beobachten wir ein Produktverhältnis, das dem für (3) erwarteten Wert von 33:67 für (4):(5) sehr nahe kommt<sup>[2]</sup>. Mit sinkendem Druck wird (3) seine Überschußenergie in zunehmendem Maße auf seine Umlagerungsprodukte (4) und (5) übertragen. Falls diese keine Desaktivierung durch Stoß erfahren, können sie entweder zu (3) zurückreagieren oder das Divinylcyclobuten (6) bilden.

Wie unabhängige Versuche gezeigt haben, lagert sich (6) bei 170°C in ein Gemisch aus (4) und (5) um, und (5) geht bei 250°C irreversibel in (4) über. Die Bildung von (6) aus (4) und/oder (5) scheint damit der Thermodynamik zu widersprechen, wird aber verständlich, wenn wir berücksichtigen, daß in diesem mittleren Druckbereich keine Gleichgewichtsbedingungen bestehen. Bei sehr niedrigen Drucken, bei denen eine hinreichende Lebensdauer des angeregten Moleküls gewährleistet ist und sich ein Gleichgewicht einstellt, beobachten wir erwartungsgemäß die praktisch ausschließliche Bildung des thermodynamisch stabilsten Produktes (4).