

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^[11].

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

Die unterschiedliche Reaktionsweise von (2) bei der Erzeugung in der Gasphase und in Lösung dürfte Ausdruck einer unterschiedlichen Spinnmultiplizität sein. In der Gasphase erfolgt der Übergang in den Triplet-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. Skattebol 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. Schulz-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. Kaptein, Leiden.
- [12] G. L. Closs, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1546 (1971).

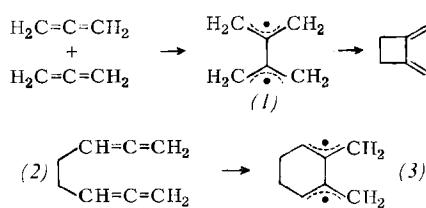
Zum Mechanismus der Allendimerisierung

Von Wolfgang R. Roth, Margerita Heiber und Gerhard Erker^[*]

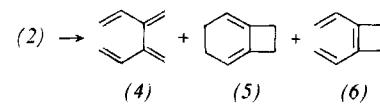
Tetramethylenäthan (1) ist wiederholt als Intermediärprodukt bei der Allendimerisierung postuliert worden^[11]. Eine

[*] 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^[2].



Nach Skattebol lagert sich (2) bei 310°C in 2,3-Dimethylen-1,5-hexadien (4) um^[3]. 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-cyclobutene (6) führt^[4]. Die Umlagerung folgt streng einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung und ist charakterisiert durch die Aktivierungsparameter: E_a=24.8±0.2 kcal/mol; A=0.9×10¹⁰ 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^[5]. 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^[2]. 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 Divinylcyclobutene (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).

Die Thermolyse von (2) in Lösung (Cyclohexan, 120 °C) ergibt neben (4) und (5) in ca. 30-proz. Ausbeute die Dimerisationsprodukte des Triplett-Diradikals (3)^[2]. Wird diese Reaktion im NMR-Gerät durchgeführt, können in Emission erscheinende CIDNP-Signale der Dimeren registriert werden. Der im Vergleich zum 2,3-Dimethylen-bicyclo[2.2.0]hexan sowie 5,6-Dimethylen-2,3-diaza-bicyclo[2.2.2]oct-2-en deutlich geringere Anteil der Triplett-gegenüber der Singulett-Reaktion^[2] könnte durch den schwingungsmäßig angeregten Zustand von (3) bedingt sein, durch den die Lebensdauer des Diradikals verkürzt wird und die Chance für den Übergang zum Triplett abnimmt.

Eingegangen am 5. März 1973 [Z 818b]

[1] J. E. Baldwin u. R. H. Fleming, Fortschr. Chem. Forsch. 15, 281 (1970).

[2] W. R. Roth u. G. Erker, Angew. Chem. 85, 510 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 6 (1973).

[3] L. Skattebol u. S. Solomon, J. Amer. Chem. Soc. 87, 4506 (1965).

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

[5] Die postulierte Überschüssenergie von (3) lässt sich unter Berücksichtigung der veränderten Bindungsenergien (Ersatz von zwei π - durch eine σ -Bindung: 50 kcal/mol), der gewonnenen Resonanzenergie (2×12 kcal/mol), der frei gewordenen Allenspannung (2×13 kcal/mol [6]) und der beobachteten Aktivierungsenergie zu ca. 25 kcal/mol abschätzen.

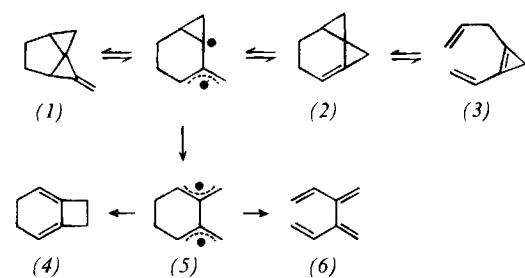
[6] G. B. Kistiakowsky, J. R. Ruhoff, H. A. Smith u. W. E. Vaughan, J. Amer. Chem. Soc. 58, 146 (1936).

Thermische Umlagerung von 2-Methylentricyclo[4.1.0.0^{1,3}]heptan

Von Wolfgang R. Roth und Gerhard Erker^[*]

Auf der Suche nach Wegen zur Darstellung des Diradikals 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexadiyl (5)^[1] haben wir uns für die Thermolyse des 2-Methylentricyclo[4.1.0.0^{1,3}]heptans (1)^[2] interessiert.

Erhitzt man (1) in der Gasphase (1 Torr) auf 120 °C, setzt sich die Verbindung über eine Methylencyclopropan-Umlagerung^[3] ins Gleichgewicht mit einer isomeren Substanz (2), die aufgrund ihrer spektroskopischen Eigenschaften als Tricyclo[5.1.0.0^{1,3}]oct-3-en angesprochen wird. Bei 150 °C tritt ein dritter Gleichgewichtspartner auf, der als 1-Allyl-2-vinyl-1-cyclopropen (3) identifiziert wurde und durch eine intramolekulare Diels-Alder-Reaktion mit (2) verbunden ist.



Das Gleichgewichtsgemisch aus (1), (2) und (3) lagert sich bei 180 °C in einer irreversiblen Reaktion in ein Ge-

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

misch aus Bicyclo[4.2.0]octa-1,5-dien (4) und 3,4-Dimethylen-1,5-hexadien (6) um. Während das Produktverhältnis von (4) und (6) von der Reaktionstemperatur unabhängig ist und damit konkurrierende parallele Reaktionen für die Entstehung von (4) und (6) unwahrscheinlich werden, beobachtet man eine ausgeprägte Abhängigkeit vom Druck. Unterhalb 10⁻² Torr wird praktisch ausschließlich das Tetraen (6) gebildet. Mit steigenden Drucken nimmt die Konzentration von (6) zugunsten von (4) laufend ab; bei ca. 100 Torr beträgt das Verhältnis ca. 1:1.

Die Bildung von (4) und (6) lässt sich über die Zwischenstufe des Diradikals 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexadiyl (5) verstehen, das im Hinblick auf die Druckabhängigkeit des Produktverhältnisses augenscheinlich in einem schwingungsmäßig angeregten Zustand gebildet wird. Dank dieser Überschüssenergie können sich die Umlagerungsprodukte (4) und (6), falls sie nicht durch Stoß deaktiviert werden, wechselseitig ineinander umlagern, und es kommt zur bevorzugten Bildung des thermodynamisch stabilsten Produktes (6). Im mittleren Druckbereich sollte durch sekundäre Umlagerung der angeregten Umlagerungsprodukte auch 1,2-Divinyl-1-cyclobuten entstehen. Dieses Produkt ist bei 180 °C jedoch nicht stabil und entzieht sich durch Umlagerung in (4) und (6) seinem Nachweis^[4].

Eine weitere Stütze für das intermediäre Auftreten des Diradikals (5) ergibt sich aus der Thermolyse von (1) in Cyclohexan. Neben Polymeren erhält man die Dimerisationsprodukte des Triplett-Diradikals. Wird die Reaktion im NMR-Gerät durchgeführt, können auch hier in Emission erscheinende CIDNP-Signale der Dimeren beobachtet werden^[1].

Eingegangen am 5. März 1973 [Z 818c]

[1] W. R. Roth u. G. Erker, Angew. Chem. 85, 510 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 6 (1973).

[2] L. Skattebol, J. Org. Chem. 31, 2789 (1966).

[3] W. von E. Doering u. H. D. Roth, Tetrahedron 26, 2825 (1970), und dort zit. Lit.

[4] W. R. Roth, M. Heiber u. G. Erker, Angew. Chem. 85, 511 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 6 (1973).

Das Diradikal 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexadiyl als Zwischenstufe thermischer Umlagerungen in der Gasphase^[**]

Von Wolfram Grimme und Heinz-Joachim Rother^[*]

Der Mechanismus der Allen-Dimerisierung zum 1,2-Dimethylenecyclobutan erscheint zur Zeit dualistisch. Der an einem Beispiel demonstrierten Stereospezifität^[1] der Reaktion wird am besten ein durch die Orbitalphasen gesteuerter Synchronprozeß^[2] gerecht, während ein sich nicht auf die Reaktionsgeschwindigkeit, aber auf die Produktverteilung auswirkender Isotopeneffekt^[3] für das Auftreten des 2,3-Dimethylentetramethylen-Diradikals als Zwischenstufe spricht. Im letzteren Fall wäre der stereospezifische Ablauf nur gegeben, wenn Bildung und Cyclisierung des Diradikals 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexadiyl (5) in der Gasphase stattfindet.

[*] Dr. W. Grimme und Dipl.-Chem. H.-J. Rother
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln I, Zülpicher Straße 47

[**] Wir danken Herrn Prof. Dr. W. R. Roth, Universität Bochum, für die Mitteilung seiner unabhängig durchgeföhrten Arbeiten zu diesem Problem; vgl. W. R. Roth u. G. Erker, Angew. Chem. 85, 510 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 6 (1973).