

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 818 b]

[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. Skattebøl 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 Überschußenergie 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.

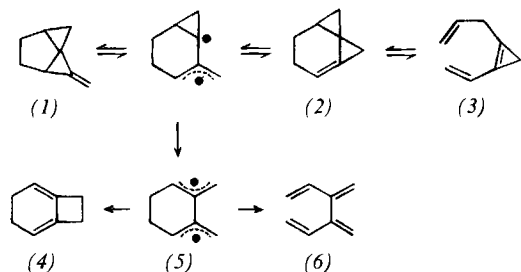
[6] G. B. Kistiakowsky, J. R. Ruhoff, H. A. Smith u. W. E. Vaughan, J. Amer. Chem. Soc. 58, 146 (1936).

Thermische Umlagerung von 2-Methylen-tricyclo[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-Methylen-tricyclo[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 Methylen-cyclopropan-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-cyclopropan (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 Überschußenergie 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 818 c]

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

[2] L. Skattebøl, 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-Dimethylen-cyclobutan 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-Dimethylen-tetramethylen-Diradikals als Zwischenstufe spricht. Im letzteren Fall wäre der stereospezifische Ablauf nur gegeben, wenn Bildung und Cyclisierung des Diradikals

[*] Dr. W. Grimme und Dipl.-Chem. H.-J. Rother
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln 1, Zulpicher Straße 47

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