

- [3] R. Pettit, Pure Appl. Chem. 17, 253 (1968); E. E. Nunn u. R. Warrener, J. C. S. Chem. Commun. 1972, 818; E. Vedejs, ibid. 1971, 536; L. A. Paquette u. J. F. Kelly, Tetrahedron Lett. 1969, 4509.
- [4] W. J. R. Tyerman, M. Kato, P. Kebarle, S. Masamune, O. P. Strausz u. H. E. Gunning, Chem. Commun. 1967, 497; L. Watts, J. D. Fitzpatrick u. R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc. 87, 3253 (1965).
- [5] B. W. Roberts, A. Wissner u. R. A. Rimermann, J. Amer. Chem. Soc. 91, 6208 (1969).
- [6] Neue Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, Massenspektrum, $^1\text{H-NMR}$ -, UV- und IR-Spektrum eindeutig charakterisiert.
- [7] Gelbe Flüssigkeit: $K_p = 86^\circ \text{C}/7\text{Torr}$; IR (CCl_4): 2970 s, 2039 sst, 1966 sst, 617 st, 590 cm^{-1} st; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): Ringprotonen $\delta = 3.62$ ppm (s, 1H), 3.58 (s, 1H); Methygruppe 1.48 (s, 3H); Äthylgruppe 1.82 (q, 2H), 0.87 (t, 3H, $J = 7.3 \text{ Hz}$). Typisch für Cyclobutadien-tricarbonyleisen-Komplexe sind das Fehlen einer Kopplung zwischen den Ringprotonen und die diastereotope Aufspaltung der Signale der Äthylgruppe [vgl. H. A. Brune, H. P. Wolff u. H. Hüther, Tetrahedron 27, 3949 (1971)]. Das Massenspektrum zeigte neben dem Molekülion ($m/e = 234$) den sukzessiven Verlust von drei CO-Gruppen.
- [8] Tris[3-(heptafluor-1-oxo-butyliden)(+)-campheroato]-europium(III): Willow Brook Laboratories, Inc.; Übersicht: H. L. Goering, J. N. Eikenberry u. G. S. Koerner, J. Amer. Chem. Soc. 93, 5913 (1971).
- [9] (--)-(3) ist thermisch sehr stabil; eine Probe wurde nach Erhitzen in Benzol (50h, 200°C) unverändert zurückgewonnen. Vgl. R. H. Grubbs u. R. A. Grey, J. C. S. Chem. Commun. 1973, 76.
- [10] Versuche mit Eu-Verschiebung reagentien sprechen für die endo-Konfiguration. Die Richtigkeit dieser Zuordnung ist für unsere Untersuchung ohne Bedeutung.
- [11] (6) und (7) sind in reiner Form isoliert worden, (8) bisher nur im Gemisch mit (7).
- [12] Auch 1,2-Diphenylcyclobutadien ergab mit wenig aktiven Dienophilen nur ein Addukt, mit TCNE aber zwei Addukte: P. Reeres, T. Devon u. R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5890 (1969).

Direkte Beobachtung des Dissoziationsgleichgewichtes bei Tropyliumsalzen^[**]

Von Horst Kessler und Axel Walter^[*]

Herrn Professor Karl Winnacker zum 70. Geburtstag gewidmet

Mechanistische Studien der $S_{N}1$ -Reaktion haben gezeigt, daß die Dissoziation zu „freien“ Carbenium-Ionen über

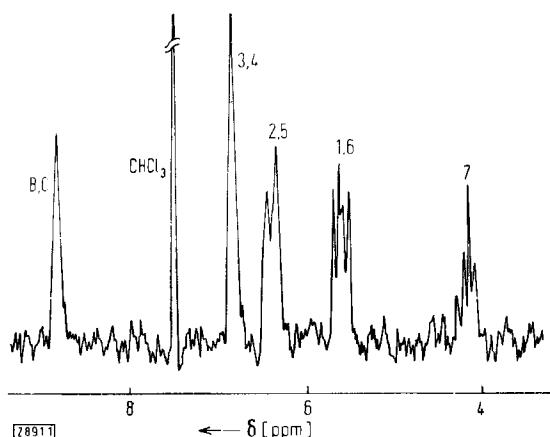


Abb. 1. $90 \text{ MHz}^{-1}\text{H-NMR}$ -Spektrum von Tropylium-isothiocyanat in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CDCl}_3$ (3:1) bei -40°C . B, C: Form B und C von (1); Zahlen: H-Atome in A.

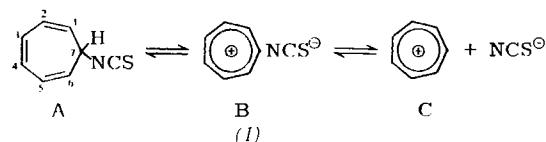
ein inneres Ionenpaar und durch Lösungsmittel getrennte Ionenpaare verläuft und daß eine stationäre Konzentration

[*] Prof. Dr. H. Kessler und Dipl.-Chem. A. Walter
Institut für Organische Chemie der Universität
6 Frankfurt (Main), Sandhofstraße 2

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

von Kationen existiert^[11]. Die Definition von Zwischenstufen ist nur dann sinnvoll, wenn sie durch Energiebarrieren voneinander getrennt sind^[12]. Ionen-paare und homöopolare Moleküle sollten NMR-spektroskopisch nebeneinander nachweisbar sein, wenn die Zeit-Skala der Nachweismethode^[13] die Erfassbarkeit gestattet und die freien Enthalpien vergleichbare Größenordnung besitzen. Bisher sind unseres Wissens dissoziierbare Verbindungen entweder in homöopolarer Form oder in dissoziierter Form nachgewiesen worden.

Wir fanden ein Tropyliumsalz, das in Lösung nebeneinander dissoziert und undissoziert vorliegt und dessen Formen durch eine relativ hohe Energiebarriere getrennt sind. Im NMR-Spektrum von Cycloheptatrienyl-isothiocyanat (1)^[14] in CDCl_3 oder Äther sieht man bei -40°C ein für 7-substituierte Cycloheptatriene übliches Spektrum [$\delta = 6.8$ (t, 3-H, 4-H), 6.4 (m, 2-H, 5-H), 5.6 (dd, 1-H, 6-H), 4.1 (t, 7-H, $J = 5 \text{ Hz}$)], das sich beim Erwärmen auf ca. $+20^\circ\text{C}$ reversibel verbreitert und durch Koaleszenz aller Signale eine Verschiebung der NCS-Gruppe um den gesamten siebengliedrigen Ring anzeigt^[5]. In Acetonitril löst sich (1) als Tropylium-isothiocyanat (Singulett bei $\delta = 9.2$). Überraschend beobachtet man in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CDCl}_3$ (1:3) bei -40°C beide Formen nebeneinander (Abb. 1).



Das Gleichgewicht zwischen der ionisierten Form (B, C) und der nichtionisierten Form (A) wurde durch Einstrahlung der Tropyliumfrequenz bei -15°C bewiesen, wodurch die Sättigung des gesamten Cycloheptatrienspektrums erzielt wurde^[7].

Das Intensitätsverhältnis von A:(B,C) läßt sich durch Zusatz von Tropylium-tetrafluoroborat oder durch die Zusammensetzung des Lösungsmittels, nicht jedoch durch Konzentrationsveränderung im Solventgemisch beeinflussen. Das Tropyliumsalz sollte daher in diesem Lösungsmittelgemisch überwiegend als Ionenpaar B vorliegen. Die Lage des Tropyliumsignals verschiebt sich ausgehend von reinem Acetonitril mit steigendem Chloroformgehalt des Lösungsmittels nach hohem Feld und zeigt somit die zunehmende Paarung der Ionen an. Das ergibt auch die Kinetik. Die Verbreiterung des Tropyliumsignals im Solventgemisch ist unabhängig von der Konzentration (Reaktion 1. Ordnung; $\Delta G_{24,3}^{\ddagger} = 12 \text{ kcal/mol}$ ^[18]). Die Barriere liegt demnach zwischen dem Ionenpaar B und dem Cycloheptatrien A. Eine mögliche Ursache für deren Größe könnte im aromatischen Tropyliumsystem begründet liegen, das bei Annäherung des Anions deformiert werden muß^[10].

Tropyliumhalogenide konnten in unpolaren Lösungsmitteln nicht in NMR-spektroskopisch messbaren Konzentrationen gelöst werden; in Acetonitril ließ sich nur die dissozierte Form nachweisen. Umgekehrt liegt 7-Cyanocycloheptatrien völlig undissoziert vor und zeigt keine Verschiebung der Cyanidgruppe. Gleichgewichte zwischen Ionen und 7-substituiertem Cycloheptatrien beobachteten wir dagegen ebenso wie beim Isothiocyanat bei den Anionen N_3^- , ONO^- , NCO^- ^[12]. Die letztgenannten Anionen nehmen daher eine Zwischenstellung ein und gestatten das Studium der Ionen-Rekombinationen^[13] zum Verständnis des $S_{N}1$ -Mechanismus. Die Verschiebung dieser Anionen um den Cycloheptatrienring kann daher durch Ionisierung

erklärt werden. Inwieweit daneben andere Mechanismen (z. B. [1,5]- oder [3,3]sigmatrope Verschiebungen) beteiligt sind, wird zu prüfen sein.

Eingegangen am 19. Juli 1973 [Z 891]

- [1] R. A. Sneed, Accounts Chem. Res. 6, 46 (1973), und dort zit. Lit.
- [2] R. Huisgen, Angew. Chem. 82, 783 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 751 (1970).
- [3] H. Kessler, Angew. Chem. 82, 237 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 219 (1970).
- [4] Herstellung durch Umsetzung von Tropyliumtetrafluoroborat mit Natriumthiocyanat. Das IR-Spektrum der ätherischen Lösung zeigt eine starke Bande bei 2060 cm^{-1} , die charakteristisch für R—NCS-Verbindungen ist.
- [5] Der gleiche Effekt wurde schon früher bei Tropyliumazid beobachtet [6].
- [6] D. S. Wulfman, L. Durham u. C. E. Wulfman, Chem. Ind. (London) 1962, 859.
- [7] R. A. Hoffman u. S. Forsén, Progr. NMR Spectrosc. 1, 15 (1966).
- [8] Bestimmt aus der Verbreiterung des Tropyliumsignals nach der Näherung $k = \pi b_A$ (b_A = Linienverbreiterung durch Austausch) [9].
- [9] I. O. Sutherland, Annu. Rep. NMR Spectrosc. 4, 71 (1971).
- [10] Eine hohe Barriere wurde auch für die Dissoziation von Meisenheimer-Komplexen beobachtet [11]. Diese entsprechen ebenfalls dem System: Aromat + X^\ominus .
- [11] P. Caveng u. H. Zollinger, Helv. Chim. Acta 50, 861 (1967).
- [12] Lösungsmittel: $\text{SO}_2/\text{CDCl}_3$ für N_3^\ominus , sonst CD_3CN .
- [13] C. D. Ritchie, Accounts Chem. Res. 5, 348 (1972).

Thermolyse von Tetramethyl-1,2-dioxetan

Von Peter Lechtken und Günther Höhne^[*]

Herrn Professor Gerhard Hesse zum 65. Geburtstag gewidmet

Als aktive Zwischenstufe vieler biolumineszenter Reaktionsabläufe wurde die 1,2-Dioxetan-Gruppierung erkannt^[1]. Lichtemission aus einem biologischen oder chemischen System bei Raumtemperatur ist aber nur dann möglich, wenn einer der Elementarschritte der Reaktionskette genügend Energie (als Reaktionsenthalpie) frei werden lässt, um ein Produkt- oder Acceptor-Molekül in den elektronisch angeregten Zustand zu erheben. Die Summe aus Aktivierungsenergie (E_A) und Reaktionsenthalpie (ΔH_R) muß dabei mindestens gleich der Energie des abgestrahlten Photons sein. Zu einem fahlblauen Leuchten ($\lambda \approx 420\text{ nm}$) sind mindestens 75 kcal nötig.

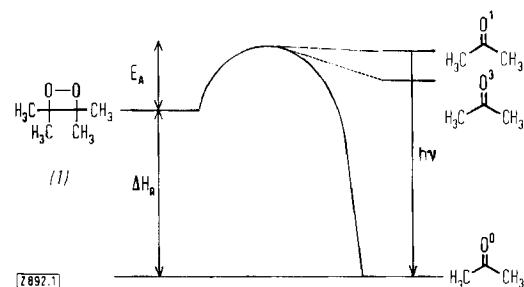


Abb. 1. Energieschema zum Zerfall von Tetramethyl-1,2-dioxetan (I) zu Aceton unter Chemilumineszenz ($h\nu \approx 84\text{ kcal}$).

Als Modell für biogene Zwischenstufen dient uns Tetramethyl-1,2-dioxetan (I), das bei Raumtemperatur nur lang-

[*] Dr. P. Lechtken
Institut für Organische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Henkestraße 42
Dr. G. Höhne
Sektion für Kalorimetrie der Universität
79 Ulm, Oberer Eselsberg

sam zerfällt. Die eingehende Untersuchung der thermischen Fragmentierung^[2] in Lösung hat gezeigt, daß aus (I) in hoher Ausbeute elektronisch angeregtes Aceton entsteht, wobei der nicht lumineszierende, aber energetisch tiefer liegende Triplet-Zustand^[3] mehr als 100-fach gegenüber dem Singulett-Zustand bevorzugt wird (Abb. 1). Zur Begründung wurde ein pericyclischer Spaltungsmechanismus^[4] diskutiert, der jedoch nur dann sinnvoll ist, wenn genügend Energie zur Verfügung steht, um Singulett oder Triplet gleichermaßen leicht entstehen zu lassen. Nach mehreren Berechnungen sollten bei der Spaltung substituierter Dioxetane zwischen 60 und 100 kcal/mol frei werden^[5].

Wir haben nun die Reaktionsenthalpie der Thermolyse von festem und gelöstem (I) kalorimetrisch gemessen. Als unabhängige Kontrolle bestimmten wir zudem noch die Verbrennungswärme (Tabelle 1).

Thermolyse von festem (I): Einige mg (I) wurden in zylindrischen Probenbehältern aus Aluminium (Volumen 90 mm^3) luftdicht und druckfest eingeschlossen und in einem DSC-Kalorimeter^[6a] mit konstanten Aufheizgeschwindigkeiten zersetzt. Abbildung 2 zeigt die Änderung des Wärmeflusses mit der Temperatur; die Fläche unter der Kurve ist ein Maß für die austretende Wärmetonung. Wir finden $Q_1 = -68 \pm 3\text{ kcal/mol}$.

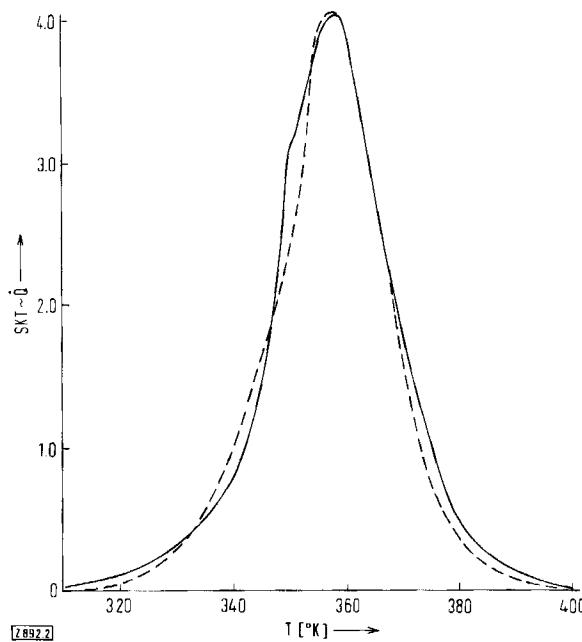


Abb. 2. Normierte Thermogramme der Zersetzung von festem (I) (Kurve I) und von (I) in Butylphthalat-Lösung (Kurve II). Aufheizgeschwindigkeit 5 K/min.

Dieser Wert erweist sich als unabhängig von Einwaage und Aufheizgeschwindigkeit. Bei gleicher Aufheizgeschwindigkeit ist der Verlauf der Thermogramme innerhalb der Fehlergrenze deckungsgleich, wenn man auf die Einwaage normiert. Erniedrigt man die Aufheizgeschwindigkeit, so verschiebt sich erwartungsgemäß das Maximum der Zersetzung zu niedrigeren Temperaturen. Unter diesen Bedingungen zeigt (I) bei ca. 343 K einen Schmelzpunkt; die Schmelzwärme lässt sich grob zu 1.5–2 kcal/mol abschätzen. Da bei konstantem Volumen gemessen wurde, entspricht Q_1 der inneren Energie ΔU , die auf die Enthalpie ΔH_1