

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. Sreen, 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 Tropyliumtetrafluorborat 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. Wulfsberg, L. Durham u. C. E. Wulfsberg, 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. Cavigly 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.

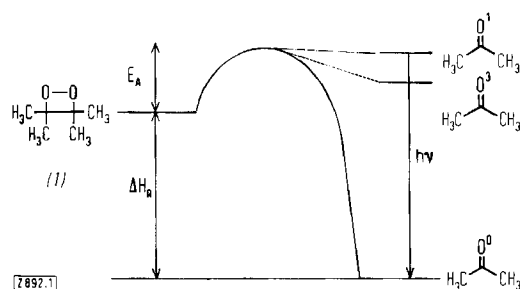


Abb. 1. Energieschema zum Zerfall von Tetramethyl-1,2-dioxetan (I) zu Aceton unter Chemilumineszenz ($h\nu \approx 84\text{ kcal}$).

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 22
 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 Triplett-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 Triplett 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 auftretende Wärmetönung. Wir finden $Q_1 = -68 \pm 3\text{ kcal/mol}$.

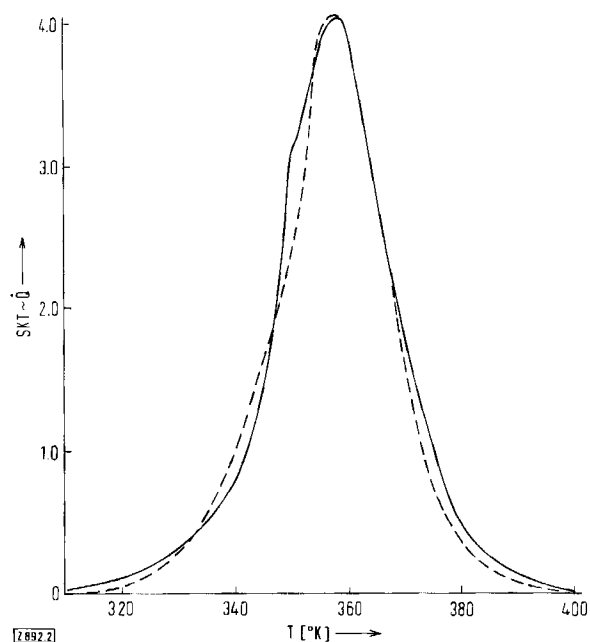


Abb. 2. Normierte Thermogramme der Zersetzung von festem (I) (---) (Kurve I) und von (I) in Butylphthalat-Lösung (—) (Kurve II). Aufheizgeschwindigkeit 5 K/min.

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

umgerechnet werden muß. Außerdem ist noch ein Teil der Schmelzwärme und der Verdampfungswärme des Acetons enthalten, für die korrigiert werden muß^[7].

Tabelle 1. Reaktionsenthalpien der Thermolyse von (1).

Reaktionswärmen [kcal/mol]	Zahl der Versuche	Umwandlung
$\Delta H_I = -71 \pm 3$	7	(1) _{fest} → Aceton _{flüssig}
$\Delta H_{II} = -61 \pm 3$	7	(1) _{gelöst} → Aceton _{gelöst}
$\Delta H_{III} = -68 \pm 10$	2	(1) _{fest} → Aceton _{flüssig}
$\Delta H_S = -1.8 \pm 0.3$	7	(1) _{fest} → (1) _{flüssig}
$\Delta H_{\text{Verbr.}} = -922 \pm 10$	2	Verbrennung

Thermolyse von gelöstem (1): Etwa 3 mg (1) werden in ca. 50 mg Butylphthalat gelöst und unter ähnlichen Bedingungen wie oben zersetzt. Der Wert ΔH_{II} enthält noch die Solvatationsenergien von (1) und von Aceton in Butylphthalat. Auffallend ist die geringere Exothermie, für die wir noch keine befriedigende Erklärung gefunden haben. Sie ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Verbrennung in der Berthelot-Bombe: Je 60 mg (1) wurden in einem adiabatischen Verbrennungskalorimeter^[6b] unter 15 atm O₂ verbrannt. Die äußerst heftige Reaktion ergab $\Delta U_{\text{Verbr.}} = -920 \pm 10$ kcal/mol, der $\Delta H_{\text{Verbr.}} = -922$ kcal/mol entspricht. Durch Berücksichtigung der Verbrennungswärme von Aceton ($\Delta H = -426.7$ kcal/mol^[8]) erhält man daraus $\Delta H_{III} = -68 \pm 10$ kcal/mol.

Bei der Spaltung von (1) in zwei Moleküle Aceton werden also im festen Stoff etwa 70, in Lösung 61 kcal/mol frei. Zusammen mit der Aktivierungsenergie der Zersetzung in Lösung $E_A = 25$ kcal/mol^[4] stehen damit

$$E_A + \Delta H_R = 86 \text{ kcal/mol}$$

zur Verfügung, gerade genug, um sowohl Singulett-($E_{\text{Aceton}}^S = 84$ kcal/mol) als auch Triplett-Aceton ($E_{\text{Aceton}}^T = 78$ kcal/mol) zu erzeugen. Dies stimmt überein mit neueren Ergebnissen, nach denen (1) nach Aufnahme der Aktivierungsenergie zum „aktivierten Komplex“ keine weitere Energiezufuhr zur Bildung von Singulett- oder Triplett-Aceton mehr benötigt^[9]. Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse ist es jedoch nicht ausgeschlossen, daß man bei der Zersetzung von (1) in der Dampfphase wesentlich mehr lumineszierendes Singulett-Aceton erhält, als dies in Lösung möglich ist.

Eingegangen am 20. Juli 1973 [Z 892]

[1] F. McCapra, Pure Appl. Chem. 24, 611 (1970).

[2] N. J. Turro u. P. Lechtken, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2886 (1972).

[3] J. C. Dalton u. N. J. Turro, Annu. Rev. Phys. Chem. 21, 499 (1970).

[4] N. J. Turro u. P. Lechtken, J. Amer. Chem. Soc. 95, 264 (1973).

[5] H. E. O'Neal u. W. H. Richardson, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6553 (1970); 93, 1828 (1971); T. Wilson u. A. P. Schaap, ibid. 93, 4126 (1971); W. H. Richardson, M. B. Yelvington u. H. E. O'Neal, ibid. 94, 1619 (1972).

[6] a) DSC-Kalorimeter, Typ CPC 600, Firma Arion, Grenoble; b) Verbrennungskalorimeter, Peters KG, 1 Berlin 21.

[7] Bei 395°K sind etwa 1 mg des entstandenen Acetons in der Gasphase, wie sich aus den Dampfdruckformeln [9] für Aceton und dem Behältervolumen errechnen läßt.

[8] Landolt-Börnstein-Both-Scheel: Physikalisch-chemische Tabellen. 5. Aufl., Hauptwerk II, Berlin 1936.

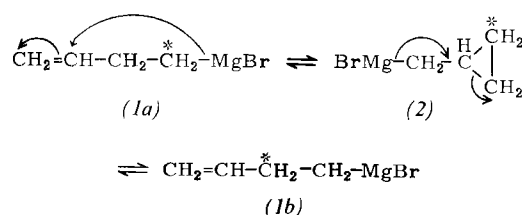
[9] H.-C. Steinmetzer, A. Yekta u. N. J. Turro, J. Amer. Chem. Soc., im Druck. Wir danken Prof. N. J. Turro für diese Mitteilung.

Einflüsse von α - und β -Alkylgruppen auf die Umlagerung von 3-Butenyl-Grignardverbindungen: Ein stabiles, primäres Cyclopropylmethyl-Anion^[**]

Von Adalbert Maercker, Paul Güthlein und Hermann Wittmayr^[*]

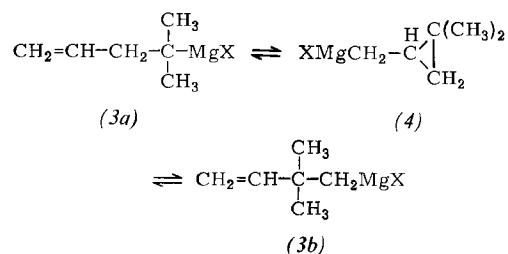
Herrn Professor Gerhard Hesse zum 65. Geburtstag gewidmet

Durch Isotopen-Markierungsexperimente hatten Roberts et al.^[1] festgestellt, daß in 3-Butenyl-Grignardverbindungen die α - und β -Kohlenstoffatome allmählich ihre Plätze tauschen: (1a) \rightleftharpoons (1b) [Halbwertszeit ca. 30 h bei 27°C]. Als Zwischenstufe nimmt man eine Cyclopropylmethyl-Grignardverbindung (2) an, die sich jedoch im Gleichgewicht nicht nachweisen läßt. Stellt man (2) bei tiefen Temperaturen auf unabhängigem Weg dar, so lagert es sich schon bei -24°C mit einer Halbwertszeit von 2 h quantitativ in (1) um^[2]. Ursache dafür ist die große Ringspannung des Cyclopropanes (27 kcal/mol), die auch verständlich macht, weshalb sich (2) im Gleichgewicht (1a) \rightleftharpoons (2) \rightleftharpoons (1b) nicht nachweisen läßt: Die Energiedifferenz zwischen (1) und (2) wurde auf 7 kcal/mol geschätzt^[2].



Die Energiedifferenz zwischen (2) und (1) kann prinzipiell dadurch verkleinert werden, daß man den dreigliedrigen Ring in (2) stabilisiert oder die 3-Butenyl-Grignardverbindung (1) destabilisiert. Die größte Aussicht auf Erfolg versprach die Kombination beider Möglichkeiten.

Eine Stabilisierung des Cyclopropanringes erhofften wir von der Einführung geminaler Alkylgruppen (Thorpe-Ingold-Effekt^[3-6]).



Eine Möglichkeit zur Destabilisierung der offenkettigen Grignardverbindung (1) bestand in der Einführung von Alkylgruppen am α -Kohlenstoffatom, d. h. am carbanionischen Zentrum (vgl.^[7]).

[*] Priv.-Doz. Dr. A. Maercker, Dr. P. Güthlein und cand. rer. nat. H. Wittmayr

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg 852 Erlangen, Henkestraße 42

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