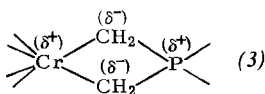


entstehende Phosphoniumsalz wurde als Chlorid und Teträphenylborat isoliert und charakterisiert.

Nach diesen Befunden ist eine oktaedrische Anordnung der Cr—C—C-Einheiten anzunehmen. Eine Elektronendelokalisierung in der  $\text{>C=PMe}_2\text{—C<}^{(-)}$ -Gruppierung wie bei der Allylgruppe<sup>[10]</sup>, in Analogie zu Tris(allyl)chrom<sup>[11]</sup>, ist unter Einbeziehung des Phosphors wenig wahrscheinlich. Der Ladungsausgleich – schematisch nach (3) – stabilisiert offensichtlich die polare Cr—C- $\sigma$ -Bindung, wobei eine Cr—P-Wechselwirkung nicht auszuschließen ist.



Eine Röntgen-Strukturanalyse von (2) ist im Gang.

Eingegangen am 27. Juli 1973 [Z 894]

[1] H. Schmidbaur, J. Adlkofer u. W. Buchner, Angew. Chem. 85, 448 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 415 (1973).

[2] H. Schmidbaur u. R. Franke, Angew. Chem. 85, 499 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 416 (1973).

[3] E. Kurras u. J. Meißner, Proc. XV. Int. Conf. Coord. Chem. Moskau 1973, 111–114; J. Meißner, Dissertation, Universität Rostock 1972.

[4] W. Herwig u. H. Zeiss, J. Amer. Chem. Soc. 79, 6561 (1957).

[5] F. Hein u. R. Weiss, Z. Anorg. Allg. Chem. 295, 145 (1958).

[6] W. Herwig u. H. Zeiss, J. Org. Chem. 23, 1404 (1958).

[7] G. Wittig u. R. Polster, Liebigs Ann. Chem. 599, 1 (1956); H. Schmidbaur u. W. Tronich, Chem. Ber. 101, 3556 (1968).

[8] Wir danken Herrn Dr. W. Kalies, Universität Greifswald, für diese Messung.

[9] W. Tronich, Dissertation, Universität Würzburg 1968, S. 99.

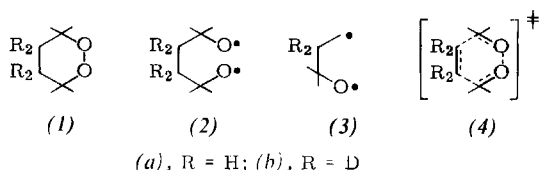
[10] G. E. Coates, M. L. H. Green u. K. Wade: Organometallic Compounds, Vol. II. Methuen, London 1968, S. 39.

[11] E. Kurras u. P. Klinsch, Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin 6, 735 (1964); G. Wilke et al., Angew. Chem. 75, 10 (1963), 78, 157 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 105 (1963); 5, 151 (1966).

## Konzertierte Fragmentierung eines 1,6-Diradikals bei der Thermolyse von 1,2-Dioxanen<sup>[1]\*\*\*\*</sup>

Von Waldemar Adam und James Sanabia<sup>[\*]</sup>

1,2-Dioxane wie das Tetramethyl-Derivat (1a)<sup>[2]</sup> sollten potentielle Vorläufer des 1,6-Diradikals (2a) oder des 1,4-Diradikals (3a) sein, wenn nicht die konzertierte dreifache Fragmentierung von (1a) in Aceton und Äthylen über den aktivierten Komplex (4a) vorherrscht<sup>[3]</sup>. Wir untersuchten die Thermolyse und Photolyse von (1), um diradikalische Zwischenstufen nachzuweisen<sup>[4]</sup>.



[\*] Prof. Dr. W. Adam [\*\*] und J. Sanabia  
Department of Chemistry, University of Puerto Rico  
Rio Piedras, Puerto Rico 00931 (USA)

[\*\*] A. P. Sloan Fellow, 1968–1972; J. S. Guggenheim Fellow, 1972–1973.

[\*\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und dem Petroleum Research Fund der American Chemical Society unterstützt.

Wenn (1a) in benzolischer Lösung auf 220°C erhitzt wird, fragmentiert es quantitativ in Aceton und Äthylen. 2,2-Dimethyloxetan, das Cyclisierungsprodukt des 1,4-Diradikals (3a), konnte auch nicht in Spuren nachgewiesen werden; wie Kontrollexperimente zeigten, ist es unter den Thermolysebedingungen von (1a) stabil.

Mindestens im Prinzip könnten sich Aceton und Äthylen aus dem 1,6-Diradikal (2a), dem 1,4-Diradikal (3a) oder über die in (4a) abgebildete konzertierte Fragmentierung gebildet haben. Um den Mechanismus aufzuklären, wurden 1. die Aktivierungsparameter, 2. der sekundäre Isotopeneffekt und 3. die Stereochemie der Olefinbildung bei der Thermolyse von (1) ermittelt:

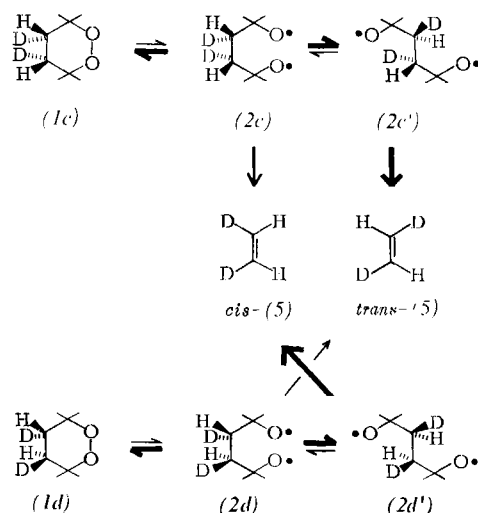
1.  $\Delta H^\ddagger = 32 \pm 1$  kcal/mol,  $\Delta S^\ddagger = -12.6 \pm 1$  cal grad<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>,  $\Delta G^\ddagger$  (500°K) =  $38.3 \pm 1$  kcal/mol für (1a).

2.  $k_H/k_D = 1.03 \pm 0.03$ , an (1a) und (1b) ermittelt.

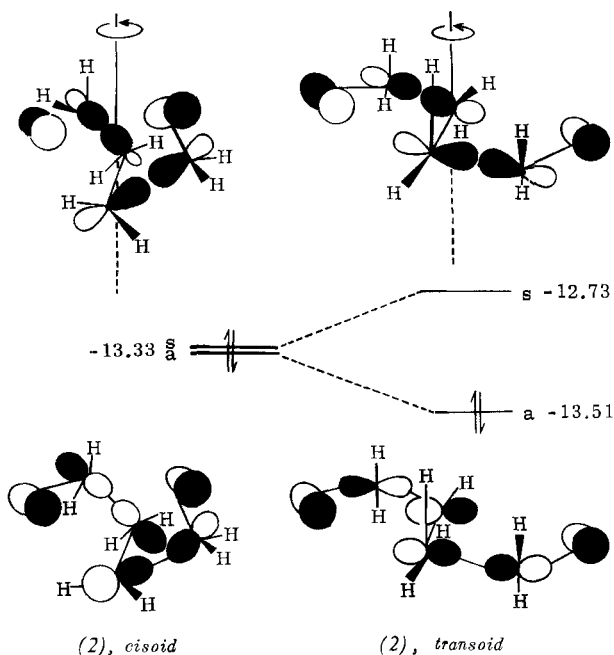
3. 70 ± 2% Inversion der Äthylene (5) bei der Thermolyse von (1c) und von (1d), IR-spektroskopisch aus dem Verhältnis von cis-(5) zu trans-(5) festgestellt. Kontrollexperimente ergaben, daß cis-(5) und trans-(5) unter den Reaktionsbedingungen nicht isomerisieren. (Bei der Photolyse von (1c) und von (1d) in Benzol bei 300 nm erhält man jeweils 50% cis-(5) und 50% trans-(5); die beiden Äthylene sind bei dieser Wellenlänge photostabil.)

Die Ergebnisse der Thermolyse lassen sich nicht durch eine konzertierte dreifache Fragmentierung von (1) über (4) erklären, da in diesem Fall die Konfiguration des Olefins (5) quantitativ erhalten<sup>[5]</sup> und der sekundäre Isotopeneffekt beträchtlich größer sein müßte<sup>[5]</sup>. Auch mit dem 1,4-Diradikal (3) sind die Ergebnisse nicht in Einklang; dieser Vorläufer bedingte vollständige Isomerisierung des Olefins (5) und einen beträchtlich größeren sekundären Isotopeneffekt<sup>[5]</sup>. Das 1,6-Diradikal (2) dagegen entspricht den Anforderungen am besten (s. Schema 1). Die Stereospezifität der Fragmentierung schließt eine schrittweise Ketonabsaltung über das 1,4-Diradikal (3) aus.

Das Überwiegen des invertierten Äthylens deutet an, daß die cisoiden Diradikale (2c) und (2d) höhere Aktivierungsbarrieren gegenüber einer konzertierten doppelten Ketonabsaltung als die transoiden Diradikale (2c') und (2d') haben. EHT-Berechnungen<sup>[6]</sup> ergaben, daß beim cisoiden 1,6-Diradikal (2) das antisymmetrische (a) und das symmetrische (s) „diradikalische“ MO entartet, beim transoiden (2) dagegen aufgrund von „through-bond“-Kopplung aufgespalten sind<sup>[7]</sup> (s. Schema 2; abgebildet



Schema 1



Schema 2

ist (2) mit H statt  $\text{CH}_3$ ). Nun ist die antisymmetrische Kombination um ca. 0.8 eV stabiler als die symmetrische; wesentlicher ist jedoch, daß das antisymmetrische „diradikalische“ MO in der transoiden Konformation günstig für die Fragmentierung ausgerichtet ist, da  $\pi$ -gebundenes Äthylen entsteht. Dagegen würde die cisoiden Konformation zu verdrehtem Äthylen führen. So macht diese einfache Analyse es plausibel, daß das transoide Diradikal der konzertierten Fragmentierung leichter unterliegt als das cisoiden Konformere.

Wenn die Fragmentierung des 1,6-Diradikals (2) und nicht die Homolyse der Peroxidbindung die Geschwindigkeit bestimmt, ist ein kleiner Isotopeneffekt nicht unerwartet, da sich während derartiger Fragmentierungen die Hybridisierung ändert. Mit anderen Worten: Unser Wert von  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.03$  legt es nahe, daß die Energiebarriere für die konzertierte Fragmentierung der cisoiden und transoiden 1,6-Diradikale (2) höher als diejenige für die Recyclisierung zum 1,2-Dioxan (1) ist; ähnlich verhält es sich mit der Konkurrenz zwischen Umlagerung und Cyclisierung beim Trimethylen-Diradikal<sup>[8]</sup>. Die leichte Ringöffnung und Recyclisierung würde nicht nur den kleinen, aber nicht zu vernachlässigenden Isotopeneffekt, sondern auch die negative Aktivierungsentropie bei der Thermolyse der 1,2-Dioxane (1) erklären. Beispielsweise sind die 1,2-Dioxane (1) ähnlich wie die 1,2-Dioxolane<sup>[11]</sup> thermisch ca.  $10^3$ -mal stabiler als tert.-Butylperoxid. Diese Stabilisierung ist eher entropie- als enthalpiekontrolliert, denn bei (1) ist  $\Delta H^\ddagger$  ca. 6 kcal/mol kleiner als bei tert.-Butylperoxid<sup>[9]</sup>. Wenn die Recyclisierung des 1,6-Diradikals (2) leichter als die Fragmentierung ist, können demnach nur spezielle Konformationen des Diradikals in Aceton und Äthylen zerfallen, und es sind negative  $\Delta S^\ddagger$ -Werte zu erwarten. Unsere kinetischen und stereochemischen Daten zeigen somit, daß 1,6-Diradikale (2), die durch einfache Homolyse der Peroxidbindung in 1,2-Dioxan (1) entstehen, die hier beschriebene neuartige konzertierte Fragmentierung vor der schrittweisen Abspaltung von Aceton über das 1,4-Diradikal (3) bevorzugen.

Eingegangen am 27. Juni 1973 [Z 883]

[1] Cyclische Peroxide, 28. Mitteilung. – 27. Mitteilung: W. Adam u. N. Duran, J. Org. Chem. 38, 1436 (1973).

- [2] R. Criegee u. G. Paulig, Chem. Ber. 88, 712 (1955).  
 [3] R. B. Woodward u. R. Hoffmann: Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie. Verlag Chemie, Weinheim 1970.  
 [4] L. Salem u. C. Rowland, Angew. Chem. 84, 86 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 92 (1972).  
 [5] L. M. Szendrey, Dissertation, University of Puerto Rico 1972.  
 [6] Wir danken Prof. R. Gleiter, Darmstadt, für die EHT-Berechnungen.  
 [7] R. Hoffmann, Accounts Chem. Res. 4, 1 (1971).  
 [8] R. G. Bergman u. W. L. Carter, J. Amer. Chem. Soc. 91, 7411 (1969), und dort zit. Lit.  
 [9] W. A. Pryor: Free Radicals. McGraw-Hill, New York 1966, S. 51.

## Spezifische Wärme bei der Bildung von Kinken in bimolekularen Filmen langkettiger n-Alkylverbindungen<sup>[\*\*]</sup>

Von Gerhard Lagaly, Stephan Fitz und Armin Weiss<sup>[\*]</sup>

Unter den möglichen Konformationsänderungen von Alkylketten in kristallinen, parakristallinen oder teilkristallinen Verbindungen erscheint die Rotationsisomerisierung von *trans*-Bindungen (t) zu *gauche*-Bindungen (g) besonders wichtig, vor allem dann, wenn dabei die Kettenteile außerhalb der Rotationsstellen parallel bleiben. Solche Umwandlungen sind z. B. Übergänge ...ttt... → ...gtg... oder ...tttt... → ...gtttg... etc. Nach Pechhold<sup>[1]</sup> werden derartige Konformationen als Kinken bezeichnet (Abb. 1). Kinken werden als Strukturelemente in Polymeren diskutiert<sup>[2]</sup>; ihre Bildung und Umlagerung wird bestimmten Relaxationsgebieten zugeordnet (vgl. z. B.<sup>[3]</sup>).

Ein direkter Nachweis von Kinken über die Verkürzung der Alkylketten gelang an bimolekularen Filmen aus n-Alkylammoniumionen und n-Alkanolen, die zwischen Silicatschichten gespreitet waren<sup>[4]</sup>. Die Kinkenbildung zeigte sich in der mit steigender Temperatur stufenweisen Verringerung der Filmdicke, die röntgenographisch am Schichtabstand bestimmt werden kann. Sie erfolgt kooperativ, indem sich innerhalb eines relativ engen Temperaturbereichs die Zahl der Kinken pro Alkylkette um 1 erhöht, wobei aus sterischen Gründen die Kinken benachbarter Ketten geordnet sein müssen („Kinkblöcke“). Ursache für die Bildung der Kinken ist die zunehmende thermische Energie.

Es ist uns nun gelungen, die Kinkenbildung auch durch Messung der spezifischen Wärme nachzuweisen. Dazu wurde das System n-Tetradecylammonium-Beidellit/n-Tetradecanol in einem adiabatischen Kalorimeter untersucht. Ein Kölbchen mit der Probe wurde in Paraffin als Badflüssigkeit eingetaucht, die spezifische Wärme aus der Änderung der Temperatur des Paraffins (gemessen mit einem NTC-Widerstand) bei vorgegebener Wärmezufuhr (elektrische Heizung) ermittelt. Die Empfindlichkeit des Kalorimeters war besser als 20 mcal/h. Die Meßergebnisse sind in Abb. 2 dargestellt: Kurve a) zeigt die Abnahme des Schichtabstandes zwischen 30 und 90°C in drei scharfen Stufen, die dem kooperativen Einbau von Kinken in die Alkylketten entsprechen. Kurve b) gibt die spezifische Wärme pro mol des Tetradecanol-Komplexes von Tetradecylammonium-Beidellit wieder;  $c_p$  ändert sich nicht stetig,

[\*] Priv.-Doz. Dr. G. Lagaly, Dipl.-Chem. S. Fitz und Prof. Dr. A. Weiss  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 8 München 2, Meiserstraße 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.