

- [18] F. H. Westheimer, *Accounts Chem. Res.* 1, 70 (1968).
- [19] D. A. Usher, D. J. Richardson u. F. Eckstein, *Nature* 228, 663 (1970).
- [20] F. Eckstein, W. Saenger u. D. Suck, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 46, 964 (1972).
- [21] W. Saenger, D. Suck u. F. Eckstein, *Eur. J. Biochem.* 46, 559 (1974).
- [22] D. A. Usher, E. S. Erenrich u. F. Eckstein, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 69, 115 (1972).
- [23] F. Eckstein, K.-H. Schulz, H. Rüterjans, W. Haar u. W. Maurer, *Biochemistry* 11, 3507 (1972).
- [24] P. Greengard u. G. A. Robison: *Advances in Cyclic Nucleotide Research*. Bd. 1. Raven Press, New York 1972.
- [25] D. Marquarding, F. Ramirez, I. Ugi u. P. Gillespie, *Angew. Chem.* 85, 99 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 91 (1973).
- [26] F. Eckstein, L. P. Simonson u. H. P. Baer, *Biochemistry* 13, 3806 (1974).
- [27] D. Malchow u. F. Eckstein, unveröffentlicht.
- [28] T. Konijn, persönliche Mitteilung.
- [29] F. Eckstein u. H. Gindl, *Biochim. Biophys. Acta* 149, 35 (1967).
- [30] F. Eckstein u. R. S. Goody, noch unveröffentlicht.
- [31] K. W. Stahl, E. Schlimme u. F. Eckstein, *FEBS-Lett.* 40, 241 (1974).
- [32] K. W. Stahl, *Habilitationsschrift*, Technische Universität Hannover 1974.
- [33] F. v. d. Haar, persönliche Mitteilung.
- [34] V. Armstrong u. H. Sternbach, persönliche Mitteilung.
- [35] F. Eckstein u. H. Gindl, *Eur. J. Biochem.* 13, 558 (1970).
- [36] E. Schlimme, F. v. d. Haar, F. Eckstein u. F. Cramer, *Eur. J. Biochem.* 14, 351 (1970).
- [37] H. Sternbach, persönliche Mitteilung.
- [38] E. DeClercq, F. Eckstein u. T. C. Merigan, *Science* 165, 1137 (1969).
- [39] E. DeClercq, F. Eckstein, H. Sternbach u. T. C. Merigan, *Virology* 42, 421 (1970).
- [40] D. R. Black, F. Eckstein, E. DeClercq u. T. C. Merigan, *Antimicrob. Ag. Chemother.* 1973, 198.
- [41] H. P. Vosberg u. F. Eckstein, unveröffentlicht.
- [42] E. Schlimme, W. Lamprecht, F. Eckstein u. R. S. Goody, *Eur. J. Biochem.* 40, 485 (1973).
- [43] U. v. Döbeln u. F. Eckstein, *Eur. J. Biochem.* 43, 315 (1973).
- [44] R. S. Goody u. F. Eckstein, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 6252 (1971).
- [45] H. P. Baer, L. P. Simonson u. F. Eckstein, *FEBS-Lett.* 41, 199 (1974).
- [46] D. Gratecos u. E. J. Fischer, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 58, 960 (1974).
- [47] H. Schoner u. F. Eckstein, unveröffentlicht.
- [48] J. M. Glynn u. J. B. Chappell, *Biochem. J.* 90, 147 (1964).
- [49] R. S. Goody, F. Eckstein u. R. H. Schirmer, *Biochim. Biophys. Acta* 226, 155 (1972).
- [50] R. W. Lymn u. E. W. Taylor, *Biochemistry* 10, 4617 (1971).
- [51] H. J. Mannherz, R. S. Goody u. F. Eckstein, unveröffentlicht.
- [52] C. R. Bagshaw, J. F. Eccleston, F. Eckstein, R. S. Goody, H. Gutfreund u. R. Trentham, *Biochem. J.* 141, 351 (1974).
- [53] C. R. Bagshaw, J. F. Eccleston, D. R. Trentham, D. W. Yates u. R. S. Goody, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.* 37, 127 (1972).
- [54] J. Barrington Leigh, K. C. Holmes, H. G. Mannherz, G. Rosenbaum, F. Eckstein u. R. S. Goody, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.* 37, 443 (1972).
- [55] R. S. Goody, K. C. Holmes, H. G. Mannherz, J. Barrington Leigh u. G. Rosenbaum, *Biophys. J.*, im Druck.

Hochdruck-kinetische Untersuchungen in der Organischen und Makromolekularen Chemie^[**]

Von Gérard Jenner^[*]

Kinetische Untersuchungen bei hohen Drücken sind ein sehr nützliches Verfahren zur Aufklärung des Mechanismus einer Vielfalt organischer Reaktionen. Sie geben beispielsweise bei pericyclischen, Mentshutkin-, Käfig- sowie Polymerisationsreaktionen Auskunft über die Beschaffenheit und die Position des Übergangszustands entlang der Reaktionskoordinate. Die Deutung der Ergebnisse setzt jedoch voraus, daß verschiedene, die Struktur des Übergangszustands bestimmende Effekte (elektrostatische, sterische, Orbitalbeiträge etc.) anteilmäßig getrennt werden können.

1. Einleitung

Druck beeinflusst die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen in der Gasphase und in kondensierter Phase:

1. Kompression des Reaktionsmediums bewirkt eine Konzentrationserhöhung der reagierenden Moleküle.
2. Die intermolekularen Diffusionsvorgänge werden unter Druck verändert.
3. Druck komprimiert die Moleküle selbst, verformt die „Elektronenwolken“ und beeinflusst die Stoßhäufigkeit.

In der dichten flüssigen Phase, in der der zur Bildung des Übergangszustandes verfügbare Raum ohnehin beschränkt

ist, übertrifft der Druckeinfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit alle übrigen Effekte.

Die Hochdruck-Thermodynamik von Lösungen ist wohlbekannt und braucht hier nicht im einzelnen dargestellt zu werden. Die grundlegenden Beziehungen zur Beschreibung von Gleichgewichten in der kondensierten Phase können durch das Aktivierungsvolumen ΔV^\ddagger ausgedrückt werden:

$$\left[\frac{\partial \ln k}{\partial p} \right]_T = - \left[\frac{\partial \Delta G^\ddagger}{RT \partial p} \right]_T = - \frac{\Delta V^\ddagger}{RT} \quad (1)$$

$$\left[\frac{\partial \Delta S^\ddagger}{\partial p} \right]_T = \left[\frac{\partial \Delta V^\ddagger}{\partial T} \right]_p \quad (2)$$

$$\left[\frac{\partial \Delta H^\ddagger}{\partial p} \right]_T = \Delta V^\ddagger - T \left[\frac{\partial \Delta V^\ddagger}{\partial T} \right]_p \quad (3)$$

Hierin sind ΔG^\ddagger (Freie Enthalpie), ΔH^\ddagger (Enthalpie) und ΔS^\ddagger (Entropie) die den Übergangszustand charakterisierenden Ak-

[*] Dr. G. Jenner
Laboratoire de Chimie Organique Appliquée,
Institut de Chimie de l'Université
F-67008 Strasbourg-Cedex, BP 296/R8 (Frankreich)

[**] Nach einem Vortrag beim 12. Jahrestreffen der European High Pressure Research Group in Marburg/Lahn, März 1974.

tivierungsparameter, die im übrigen ihre übliche Bedeutung haben.

Da die Aktivierungsgröße ΔV^* bei der Behandlung von Reaktionsmechanismen eine besondere Rolle spielt, erscheint eine kurzgefaßte Erläuterung nutzbringend; ausführlich analysiert und diskutiert findet man das Konzept des Aktivierungsvolumens in einschlägigen Monographien^[1-3].

Streng genommen ist das Aktivierungsvolumen die Differenz der partiellen molaren Volumina von Übergangszustand und Ausgangszustand. ΔV^* muß häufig als eine aus im wesentlichen zwei Volumenanteilen zusammengesetzte Größe angesehen werden, von denen der erste mit dem Strukturwandel auf dem Weg vom Ausgangs- zum Übergangszustand einhergeht, während der zweite die Volumenänderung berücksichtigt, die sich aus der modifizierten Wechselwirkung zwischen Lösungsmittelmolekülen und den reagierenden Molekülen ergibt, wenn diese sich im Übergangszustand befinden. Diese Volumenänderungen sind nicht auf das Lösungsmittel beschränkt, sondern betreffen auch die reagierenden Moleküle selbst. Grundsätzlich kann ΔV^* nach den Methoden der Quantenmechanik und statistischen Mechanik exakt berechnet werden, doch sind für Reaktionen in flüssiger Phase die Rechnungen so kompliziert, daß in der Praxis sich der Aufwand nicht lohnt.

$$\ln k = a_0 + a_1 p + a_2 p^2 \quad (6)$$

$$\ln k = \frac{a + bp}{1 + cp} \quad (7)$$

$$\frac{\ln(k/k_0)}{p} = A + Bp^{0.523} \quad (\text{Benson-Berson}^{[8]}) \quad (8)$$

$$\frac{\ln(k_{n+1}/k_n)}{p_{n+1} - p_n} = A' + B' \frac{(p_{n+1} + p_n)}{2} \quad (\text{Inkrement}^{[7]}) \quad (9)$$

Wie man leicht erkennt, legen diese Beziehungen unterschiedliche Druckabhängigkeiten für ΔV^* zugrunde (beispielsweise geht das häufig benutzte quadratische Polynom (6) von einer linearen Abhängigkeit von ΔV^* gegen p aus). Analytische Ausdrücke sollten lediglich als mathematische Behelfe angesehen werden, mit denen experimentelle Ergebnisse eingeordnet werden können, nicht aber als physikalische Modelle. Bei der Benutzung mehrerer solcher Methoden nebeneinander ist Vorsicht geboten. Die beste Lösung ist in jedem Falle, möglichst viele kinetische Daten im Niederdruckbereich zu sammeln und die rechnerischen Werte für ΔV^* mit dem aus der Steigung der Kurve $\ln k = f(p)$ experimentell ermittelten Wert zu vergleichen.

Die Verfahren zur zuverlässigen Bestimmung von ΔV^* sind kürzlich zusammenfassend dargestellt und kommentiert wor-

Tabelle 1. Vergleich verschiedener Verfahren zur Ermittlung des Aktivierungsvolumens bei Diels-Alder-Reaktionen mit Isopren (ΔV^* in cm^3/mol).

| Methode Dienophil | graphisch | Reihen- entwicklung (quadratisch) | Benson-Berson [8] | Inkrement [7] |
|------------------------------------|-----------|---|-------------------|---------------|
| Acrylnitril [10] (21°C) | -35.4 | -33.1 | -34.7 | -33.7 |
| Methylacrylat [10] (21°C) | -31.5 | -30.8 | -32.8 | — |
| Methylvinylketon [10] (20°C) | -38.1 | -36.9 | — | — |
| Isopren [11] (70°C) | -42.0 | -41.3 | -43.6 | -41.8 |
| Maleinsäureanhydrid [12] (35°C) | -37.4 | -39.0 | -36.5 | — |

Bezogen auf Molarität (Geschwindigkeitskonstante k_c) bzw. Molalität (Geschwindigkeitskonstante k_x) als Konzentrationsmaß lautet die Evans-Polanyi-Beziehung:

$$\Delta V^* = -RT \left(\frac{\partial \ln k_c}{\partial p} - \beta \Sigma \gamma_i \right) \quad (4)$$

$$\Delta V^* = -RT \left(\frac{\partial \ln k_x}{\partial p} \right) \quad (5)$$

$\Sigma \gamma_i$: Stöchiometrieänderung zwischen Übergangszustand und Ausgangszustand

β : isotherme Kompressibilität der Lösung

Um nach diesen Gleichungen den Wert von ΔV^* beim Druck Null zu erhalten, muß man k_c bzw. k_x als Funktion von p ausdrücken. Leider ist keine exakte Funktion für diesen Zweck bekannt, und es ist deshalb unvermeidbar, je nach Größe von ΔV^* sowie Druckbereich auf vielerlei analytische Ausdrücke auszuweichen. Einfache Reihenentwicklungen^[4] und andere empirische Beziehungen^[5-8] sind vorgeschlagen worden:

den^[9], insbesondere die halbempirische Näherung von Benson und Berson^[8], die gelegentlich auf Kritik gestoßen ist; trotz ihrer recht dürftigen theoretischen Grundlage scheint diese Methode jedoch brauchbare Näherungswerte für das Aktivierungsvolumen zu liefern (vgl. Tabelle 1).

Die Berechnung des Aktivierungsvolumens von Reaktionen ermöglicht es, die jeweils günstigsten experimentellen Bedingungen für ein Syntheseverhaben auszuwählen. Darüber hinaus führt die Kenntnis von ΔV^* zu einer besseren Vorstellung vom Übergangszustand und dessen Stellung im Vergleich zu Ausgangs- und Endzustand, sie gibt nützliche Informationen über Struktur und Eigenschaften des Übergangszustandes, welche für die Formulierung des Mechanismus organischer Reaktionen unerlässlich sind. Eine Interpretation setzt jedoch normalerweise voraus, daß sich das Aktivierungsvolumen in Anteile aufließen läßt, deren Größe mindestens näherungsweise bekannt sein muß. Bei apolaren Reaktionen (wie z.B. Diels-Alder-Reaktionen) ist der anteilige elektrostatische Term sehr klein und kann vernachlässigt werden, so daß das gemessene Aktivierungsvolumen in direkter Beziehung zur Geometrieänderung vom Ausgangs- zum Übergangszustand steht.

Die in flüssiger Phase ablaufenden Reaktionen kann man grob vereinfacht in drei Gruppen einteilen:

1. Zersetzungsreaktionen und Neutralisation von Ionenladungen, die durch Druck kaum beeinflusst werden oder einen negativen Druckeffekt zeigen ($\Delta V^\ddagger > 0$);
2. Reaktionen mit schwachem Druckeffekt (ΔV^\ddagger nahe null), repräsentiert durch unpolare Reaktionen, bei denen ein Radikal oder ein Molekül sich verbraucht und regeneriert wird;
3. Ionisation und bimolekulare Reaktionen, die im allgemeinen durch Druck eine starke Beschleunigung erfahren ($\Delta V^\ddagger < 0$)^[13].

Je nach Vorzeichen und Größe von ΔV^\ddagger zeigt die Volumenbilanz für organische Reaktionen einen unterschiedlichen Verlauf.

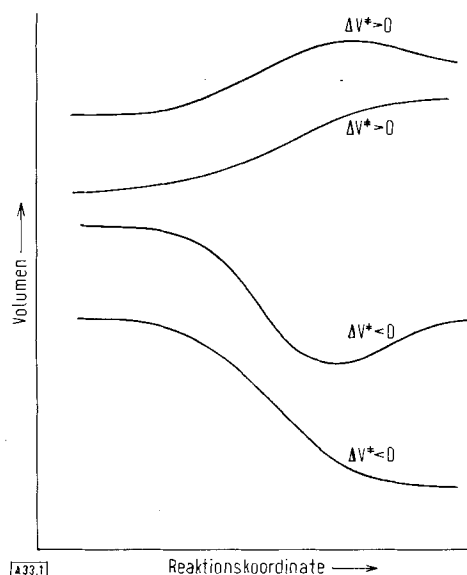


Abb. 1. Verschiedene Arten des Volumenverlaufs bei organischen Reaktionen.

Wie aus Abbildung 1 hervorgeht, lassen sich vier Verhaltenstypen eruieren, zwei mit monotoner Volumenänderung entlang der Reaktionskoordinate, und zwei weitere, bei denen sich der Übergangszustand durch Volumenextrema zu erkennen gibt (der Fall $\Delta V^\ddagger > 0$ mit Volumenmaximum ist sehr selten^[14]).

Tabelle 2. Aktivierungsvolumina für einige Reaktionsklassen.

| Reaktionstyp | ΔV^\ddagger [cm ³ /mol] |
|--------------------------------|--|
| Radikalische Zersetzungen [15] | 0 bis +15 |
| Umlagerungen (Cope-, Claisen-) | - 8 bis -15 |
| Radikalische Polymerisationen | -10 bis -25 |
| Mentshutkin-Reaktionen | -20 bis -40 |
| Ionisationsreaktionen | -15 bis -45 |
| Diels-Alder-Reaktionen | -25 bis -50 |

Der vorliegende Fortschrittsbericht befaßt sich mit dem speziellen Druckeffekt auf die Kinetik der folgenden vier Reaktionstypen: Thermische pericyclische Reaktionen, Mentshutkin-Reaktionen, Käfigreaktionen und Polymerisationsreaktionen.

2. Pericyclische Reaktionen

In der Terminologie von Woodward und Hoffmann^[16, 17] sind pericyclische Reaktionen konzertierte Reaktionen mit einem

quasi-cyclischen Übergangszustand, deren Stereochemie des weiteren nur von der Elektronenzahl und nicht von der Anzahl der beteiligten Kohlenstoffatome (allgemein: Zentren) abhängt. Derartige Reaktionen zeigen große negative Aktivierungsvolumina und sind beispielhaft für Übergangszustände mit wenig lokalisierten Ladungen. Wohl am besten untersucht sind davon die Diels-Alder- und die Cope-Reaktionen.

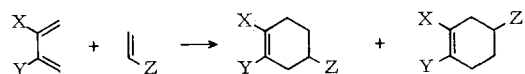
2.1. Diels-Alder-Reaktionen

Es ist leicht einzusehen, daß die Diels-Alder-Reaktion durch Druckeinwirkung erheblich beschleunigt wird, weil das Addukt natürlich die am stärksten kondensierte Phase ist. Außerdem gelingt es durch Druckanwendung, die Retro-Dienreaktion, deren Aktivierungsvolumen positiv ist (ca. +10 cm³/mol), zu unterdrücken. Andererseits begünstigt Druck neben der Diels-Alder-Reaktion zugleich auch die Polymerisationsreaktionen, gelegentlich auch eine Zersetzung des Dienophils^[18, 19]. Bei Verwendung eines wirksamen Polymerisationsinhibitors und bei Einhaltung optimaler Druck- und Temperaturbedingungen ist es jedoch möglich, die Reaktion ausschließlich in Richtung auf die Dien-Dienophil-Addition zu lenken^[18].

Zwei Aspekte der Diels-Alder-Reaktion können hinsichtlich ihrer Druckabhängigkeit gesondert betrachtet werden: zum einen die Stereospezifität und zum anderen die Kinetik.

2.1.1. Regioselektivität bei Hochdruck-Diels-Alder-Reaktionen

Die thermische Vereinigung eines Diens mit einem Dienophil führt im allgemeinen, zumal bei tiefen Temperaturen, nur zu Cyclohexen-Derivaten^[20].



Mit asymmetrischen Dienen werden beide Isomere erhalten (z. B. bei Reaktionen mit Isopren).

Brun^[18, 21] konnte NMR-spektroskopisch die prozentualen Anteile der beiden Isomere in der bei der Umsetzung von Isopren mit Crotonaldehyd gebildeten Adduktmischung bestimmen.

Die Ergebnisse lassen sich in erster Näherung anhand elektrostatischer Argumente deuten. Die am stärksten polare Verbindung ist das „para“-Isomer, und man weiß, daß die mit der Kompression eines Reaktionsgemisches einhergehende Volumenkontraktion die Bildung polarer Substanzen begünstigt^[22, 23]. Tatsächlich erhöht der Druck die Polarität des Mediums und verstärkt somit die elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem Lösungsmittel und den polaren Reaktionsprodukten. Da allerdings ein Austausch des Lösungsmittels

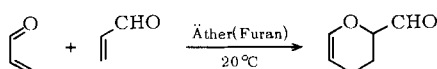
Tabelle 3. Cycloaddition („bulk condensation“) von Isopren und Crotonaldehyd (je 5.5 mol/l). Reaktionszeit 20 h; Temperatur 22°C.

| Druck [bar] | Adduktausbeute [%] | Isomer „para“ | Isomer „meta“ |
|-------------|--------------------|---------------|---------------|
| 1 | 0 | — | — |
| 6000 | 3.1 | 60 | 40 |
| 8000 | 16.8 | 64 | 36 |
| 10000 | 31.7 | 72 | 28 |

nur geringen Einfluß auf die Stereochemie der Diels-Alder-Reaktionen hat^[24], sollten elektrostatische Effekte nur eine untergeordnete Rolle spielen^[25, 26]. Eine plausible Deutungsalternative bietet die störungstheoretische Betrachtung von Orbitaleffekten^[27].

Gonikberg, Elyanov et al.^[28, 29] haben die Reaktion von 1-Vinylcyclopenten mit Methylacrylat bei 80 °C unter 1 und 6000 bar untersucht, ferner die Addition von *trans*-Piperylen an Methylacrylat bei etwas höheren Temperaturen und Drücken. Die Variation in der Zusammensetzung des Adduktgemisches wird hier sterischen Beweggründen zugeschrieben, da cyclische Übergangszustände für das 1-*cis*-Isomer im Modell die kompakteste Struktur aufweisen.

Die thermische Dimerisierung von Acrolein ist ein Grenzfall der Diels-Alder-Reaktion, in welchem das Dienophil zugleich als Dien fungiert. Überraschenderweise wird dabei lediglich das „*meta*“-Isomer erhalten^[18] – unabhängig vom Druck.



Diese Reaktion ist weitgehend selektiv und scheint bei Raumtemperatur überhaupt nur bei hohem Druck abzulaufen. Die Stereochemie kann auch hier aus Störungsbetrachtungen abgeleitet werden^[27].

Tabelle 4. Dimerisierung von Acrolein (2.30 mol/l) in Furan bei 20 °C. Reaktionszeit 8 h.

| Druck [bar] | Addukt [%] |
|-------------|------------|
| 1 | 0 |
| 2000 | 0.7 |
| 3000 | 1.0 |
| 6000 | 1.3 |
| > 6000 | [a] |

[a] Explosive Zersetzung von Acrolein.

2.1.2. Druckeinfluß auf die Kinetik von Diels-Alder-Reaktionen

Wie aus Tabelle 5 hervorgeht, übt Druck einen starken Einfluß auf die Kinetik der Dien-Cycloadditionen aus.

Tabelle 5. Das Verhältnis k_p/k_0 bei einigen Isopren-Cycloadditionen [10]. Dien: Dienophil = 1:1; Raumtemperatur; Lösungsmittel: 1-Brombutan.

| Druck [bar] | Acrylnitril (21 °C) | Dienophil Methylacrylat (21 °C) | Methylvinylketon (20 °C) |
|-------------|---------------------|---------------------------------|--------------------------|
| 1 | 1 | 1 | 1 |
| 1000 | 3.4 | 3.0 | 4.1 |
| 1500 | 7.0 | 4.6 | — |
| 2000 | 10.5 | 8.3 | 12.3 |
| 3000 | 24.4 | 17.5 | 19.5 |
| 5000 | 74.4 | 57.3 | — |
| 8000 | 561 | 438 | — |
| 10000 | 1650 | 1530 | — |

Tabelle 6. Aktivierungsvolumina einiger Diels-Alder-Reaktionen mit Isopren als Dien in 1-Brombutan.

| Dienophil | T [°C] | ΔV^\ddagger [cm ³ /mol] | ΔV [cm ³ /mol] [a] |
|-----------------------|--------|--|---------------------------------------|
| Acrylnitril [10] | 21 | –35.0 | –37.0 |
| Methylacrylat [10] | 21 | –31.5 | –36.9 |
| Methylvinylketon [10] | 20 | –38.0 | –37.1 |
| Isopren [11] | 40 | –35.0 | –41.9 |
| | 50 | –40.0 | –44.1 |
| | 60 | –41.0 | –45.9 |
| | 70 | –42.0 | –47.8 |
| DMB [b] [30] | 70 | –37.0 | –45.3 |

[a] Gesamte Volumenänderung von Ausgangs- bis Endzustand.

[b] 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (in dieser Reaktion zugleich das Dien).

dung einer delokalisierten Bindung, der über eine diradikalische Zwischenstufe verläuft. Die Werte für ΔV^\ddagger (Tabelle 6) deuten auf die gleichzeitige Ausbildung zweier Bindungen beim Aktivierungsvorgang, d. h. auf den konzertierten Einschnittmechanismus. Die Annahme eines hochgeordneten Übergangszustandes wird zudem durch die stark negativen Aktivierungsentropien bestätigt^[11].

Auch die Befunde von Grieger und Eckert et al.^[12, 31–36] stimmen gut mit dieser Folgerung überein. In einigen Fällen war das Aktivierungsvolumen stärker negativ als die mit dem Reaktionsablauf einhergehende Volumenänderung, so daß das Volumenprofil über der Reaktionskoordinate ein Minimum aufweist. Eckert führte den Effekt auf eine zusätzliche Kontraktion durch sekundäre Wechselwirkungen zwischen nichtbindenden Atomen im Übergangszustand, die bei der Cyclohexenverbindung nicht auftreten, zurück.

Tabelle 7. Aktivierungsvolumina einiger von Grieger und Eckert untersuchter Diels-Alder-Reaktionen [12, 31–36].

| Dien | Dienophil [a] | T [°C] | Solvens | ΔV^\ddagger [cm ³ /mol] | ΔV [b] [cm ³ /mol] |
|-------------------|---------------|--------|-----------------|--|---------------------------------------|
| Isopren | MA | 35 | Aceton | –39.0 | –35.9 |
| 1-Methoxybutadien | MA | 35 | 1-Chlorbutan | –43.9 | –30.4 |
| Cyclohexadien | MA | 35 | Methylenchlorid | –39.6 | –30.3 |
| Cyclopentadien | DMAC | 10 | Äthylacetat | –30.2 | –33.6 |
| DMB [a] | BA | 10 | — | –28.6 | –32.4 |

[a] MA: Maleinsäureanhydrid; DMAC: Dimethylacetylendicarboxylat; BA: n-Butylacrylat; DMB: 2,3-Dimethyl-1,3-butadien.

[b] Gesamtvolumenänderung, aus den partiellen Molvolumina berechnet.

Werte für das Aktivierungsvolumen einiger solcher kürzlich untersuchter Reaktionen sind in Tabelle 6 aufgeführt.

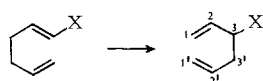
Für Diels-Alder-Reaktionen kommen zwei Mechanismen infrage: entweder eine konzertierte (4+2 Zentren) elektrocyclische Reaktion unter synchroner Bildung von zwei σ -Bindungen im Übergangszustand oder ein Zweistufenprozeß mit Bil-

Vor einer Verallgemeinerung dieser Schlußfolgerungen auf alle thermischen Diels-Alder-Reaktionen sei jedoch gewarnt, da ein Zweistufenmechanismus jedenfalls dann nicht ohne weiteres auszuschließen ist, wenn eine Verbindung leicht in ein relativ stabiles Diradikal übergehen kann. So hat Stewart^[37] den Druckeinfluß auf die Cycloaddimerisation von Chloropren untersucht und konkurrierende Mechanismen gefun-

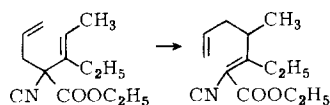
den. Auch wenn die gemessenen Aktivierungsvolumina wegen des zu groß gewählten Druckbereichs wohl nicht sehr genau sind, konnte er doch zeigen, daß die Reaktion nicht nur Vinylcyclohexene ergibt, sondern auch in nicht unerheblichem Anteil Divinylcyclobutane, so daß der dem intermediären Diradikal entsprechende Übergangszustand um ca. $10 \text{ cm}^3/\text{mol}$ weniger kompakt erscheint als der Übergangszustand beim Emschrittmechanismus.

2.2. Cope-Reaktionen

Die Cope-Reaktion ist ebenfalls eine pericyclische Reaktion. Befindet sich eine σ -Bindung in Nachbarstellung zu einem oder mehreren π -Systemen, und wandert diese σ -Bindung in einer unkatalysierten intramolekularen Reaktion in eine andere Stellung, so liegt nach Woodward und Hoffmann^[16, 17] eine sigmatrope Umwandlung der Ordnung $[m, n]$ vor. Die Cope-Umlagerung beispielsweise ist eine sigmatrope $[3,3]$ -Verschiebung.



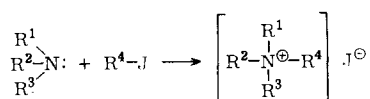
Walling und Naiman^[38] untersuchten bei 119°C und Drücken bis zu 6000 bar die Cope-Reaktion



Die Ergebnisse zeigen, daß das Lösungsmittel nur sehr geringen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat, und daß das Aktivierungsvolumen ungefähr $-10 \text{ cm}^3/\text{mol}$ beträgt, was auf einen cyclischen Übergangszustand mit ausgeprägten Bindungen zwischen den Umlagerungsfragmenten schließen läßt.

3. Mentshutkin-Reaktionen

Unter diesem Namen werden Anlagerungen eines Organyljodids an ein tertiäres Amin zusammengefaßt.



Die Umsetzung kann als Modellreaktion dienen, da es sich um eine typische, einfache bimolekulare polare Reaktion handelt, die ausreichend empfindlich auf die Größe und Verteilung der Substituenten am Stickstoffatom anspricht.

Reaktionen dieses Typs werden durch Druck natürlich beschleunigt. Vor allem interessiert der Druckeinfluß auf sterisch erschwerte Mentshutkin-Reaktionen. Da füllig substituierte Verbindungen im allgemeinen kompakter sind als ihre weniger behinderten Isomere, darf man annehmen, daß behinderte Übergangszustände einen geringeren Raumbedarf haben als unbehinderte. Sterisch erschwerte Reaktionen sollten folglich durch Druckeinwirkung stärker beschleunigt werden als analoge unbeeinträchtigte Reaktionen. Dies bedeutet ganz allgemein, daß ΔV^\ddagger mit zunehmender Substituentenbedrängung

an den Reaktionszentren negativer wird. Daher wird verständlich, warum der Ausdruck für ΔV^\ddagger , wie in^[11] vorgeschlagen, einen negativen Term $\Delta V_{\text{sterisch}}^\ddagger$ enthält, der die Überlappung der wechselwirkenden Orbitale der beiden reagierenden Moleküle berücksichtigt. Auf dem Weg in den Übergangszustand durchdringen sich die sterisch anspruchsvollen Gruppen gegenseitig, woraus eine Volumenverminderung resultiert, die ungefähr der Größe der überlappenden Gruppen proportional ist.

Dieses Problem ist vielfach untersucht worden^[39–45]. Aus einer interessanten Studie von Le Noble und Ogo^[46] über die Mentshutkin-Reaktionen



stammen die in Tabelle 8 wiedergegebenen Werte für das Aktivierungsvolumen.

Tabelle 8. Aktivierungsvolumina einiger sterisch behinderter Mentshutkin-Reaktionen bei 25°C in Aceton [46].

| Jodid R' | Amin R | ΔV^\ddagger [cm^3/mol] |
|-----------------------------------|-----------------------------------|--|
| CH ₃ | H | -21.9 |
| | CH ₃ | -24.4 |
| | C ₂ H ₅ | -27.3 |
| | CH(CH ₃) ₂ | -30.2 |
| C ₂ H ₅ | H | -23.3 |
| | CH ₃ | -23.9 |
| | C ₂ H ₅ | -28.9 |
| | CH(CH ₃) ₂ | -35.0 [a] |
| CH(CH ₃) ₂ | H | -26.5 |
| | CH ₃ | -28.2 |

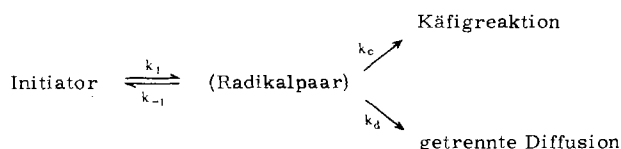
[a] Geschätzt.

Wie die Ergebnisse zeigen, wird das Aktivierungsvolumen mit steigendem Substitutionsgrad sowohl am Amin als auch am Jodid negativer.

Zwei Deutungen für den Druckeinfluß auf die sterische Hinderung sind vorgeschlagen worden. Gonikberg^[40, 41] betrachtet den Übergangszustand als starr und die Substituenten als kompressible Kugeln; seine somit berechneten ΔV^\ddagger -Werte kommen den experimentellen Werten sehr nahe, und das, obwohl er Elektrostriktionseffekte aufgrund der starken Wechselwirkung des polaren Übergangszustandes solcher Reaktionen mit benachbarten Molekülen unberücksichtigt läßt. Dieses Verfahren zur Abschätzung von ΔV^\ddagger ist denn auch bemängelt worden^[3, 42], und Weale^[42] empfiehlt einen anderen Berechnungsweg, der von den Kovalenz- und Ionenradien der N- und J-Atome ausgeht. Die Ergebnisse von Le Noble et al. (Tabelle 8) können zur Klärung der beiden Deutungsversuche beitragen: Tatsächlich gibt es eine Beziehung zwischen sterischer Hinderung und Reaktionsbeschleunigung bei hohen Drücken, jedoch muß bei der Abschätzung von Absolutwerten für ΔV^\ddagger auch die Solvation berücksichtigt werden; nur bei vergleichender Betrachtung des Druckeinflusses auf die Geschwindigkeitskonstante bei verschiedenen Drücken ($\Delta\Delta V^\ddagger/\Delta p$) ist der Solvationseffekt zu vernachlässigen.

4. Käfigreaktionen

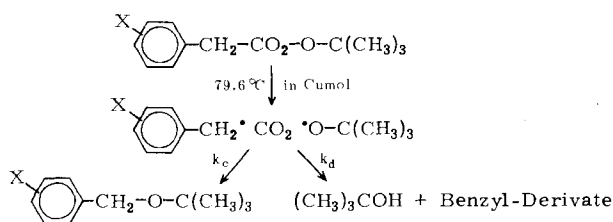
Radikalreaktionen mit kurzen Reaktionswegen, in denen geminale Radikalpaare rekombinieren, werden als Käfigreaktionen angesehen. Als allgemeines Schema gilt



Die Druckabhängigkeit des Zerfalls von Zwei-Bindungs-Initiatoren ist von Neuman et al.^[47–54] untersucht worden. Nach Neuman entsprechen die ermittelten ΔV^\ddagger -Werte dieser Zerfallsreaktionen nicht unbedingt der Volumenänderung bei der homolytischen Spaltung. Vielmehr wird die beobachtete Geschwindigkeitskonstante als zusammengesetzte Größe formuliert:

$$k_{\text{obs}} = k_1 \left[\frac{k_d + k_c}{k_{-1} + k_d + k_c} \right] \quad (10)$$

Bei der folgenden Reaktion konkurrieren nur Kombination und Diffusion miteinander^[51].



Auf verzweigten Reaktionswegen entstehen aus den beim Zerfall des ringsubstituierten tert.-Butyl-phenylperacetats zunächst auftretenden Käfigen durch Kombination Äther und im Anschluß an Diffusion Benzylradikal-Produkte sowie tert.-Butanol. Das Verhältnis $k_c/(k_c + k_d)$ dieser Reaktion nimmt mit steigendem Druck zu, die getrennte Diffusion wird

Diese Reaktionen geben ein Beispiel für die Schwierigkeiten, die bei der Interpretation von Reaktionsmechanismen anhand der Aktivierungsvolumina gelegentlich auftreten.

5. Additionspolymerisationsreaktionen

Fast sämtliche quantitativen Arbeiten über Hochdruckpolymerisationen befassen sich mit Reaktionen, die über freie Radikale verlaufen, wogegen ionischen Polymerisationen unter Druck nur sehr wenig Aufmerksamkeit zuteil geworden ist. Trotz ihres nicht selten komplexen Ablaufs sind viele radikalische Polymerisationsreaktionen bei Druckeinwirkung aufgeklärt worden^[3, 55–63]. Im folgenden wenden wir uns einigen Aspekten der Hochdruckpolymerisation zu, die bisher wenig oder gar nicht beachtet worden sind.

5.1. Radikalische Copolymerisation

Bei radikalischen Copolymerisationsprozessen beeinflusst der Druck die konkurrierende Kinetik von Eigenwachstum (homopropagation) und Netzwachstum (crosspropagation). Durch Druckeinwirkung wird die Reaktivität jedes Monomers und seines zugehörigen Radikals nach Maßgabe der Evans-Polanyi-Gleichung modifiziert:

$$\frac{\partial(\ln r_A)}{\partial p} = \frac{\Delta V_{AA}^\ddagger - \Delta V_{AB}^\ddagger}{RT} \quad (11)$$

r_A bezeichnet die Reaktivitätsverhältnisse des Comonomers A bei den Drücken 0 und p. Die Größe $\Delta V_{AA}^\ddagger - \Delta V_{AB}^\ddagger$ ist ein Maß für den Druckeinfluß auf das Konkurrenzverhalten von Eigenwachstum ($\sim A^\bullet + A$) gegenüber Netzwachstum ($\sim A^\bullet + B$).

Literaturdaten kann man entnehmen, daß die Reaktivitätsverhältnisse bei Hochdruck-Copolymerisationen im allgemeinen durch Druck nur wenig beeinflusst werden. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß die Werte häufig recht ungenau sind und der untersuchte Druckbereich manchmal auch zu klein ist, um heute schon allgemein gültige Feststellungen zuzulas-

Tabelle 9. Aktivierungsvolumina einiger radikalischer Copolymerisationen.

| System | Lit. | Solvens | T [°C] | $\Delta V_{AA}^\ddagger - \Delta V_{AB}^\ddagger$ [cm ³ /mol] | $\Delta V_{BB}^\ddagger - \Delta V_{BA}^\ddagger$ [cm ³ /mol] |
|--|------|---------|-----------|---|---|
| Acrylnitril (A) Äthylcinnamat (B) | [64] | — | 60 | –4.7 | –7.5 |
| Acrylnitril (A) Styrol (B) | [65] | Toluol | 70 | [a] | –9.8 |
| Acrylnitril (A) Methylmethacrylat (B) | [65] | Toluol | 70 | [a] | –9.5 |
| Acrylnitril (A) Inden (B) | [19] | Heptan | 50 | –4.0 | 0.0 |
| Vinylacetat (A) Inden (B) | [19] | Heptan | 50 | +2.5 | 0.0 |

[a] Nicht berechnet.

verzögert; das Brutto-Aktivierungsvolumen hat einen scheinbar niedrigen positiven Wert (ca. +4 cm³/mol). Bei anderen Käfigreaktionen kommen auch anomale Druckabhängigkeiten für geminale Radikale vor, z. B. bei der Zersetzung von Azocumol^[53].

sen. Die brauchbarsten Resultate sind an Systemen erhalten worden, in denen eines der Monomere Acrylnitril oder Vinylacetat ist. Aus der Druckabhängigkeit der Reaktivitätsverhältnisse in derartigen Systemen wurden die in Tabelle 9 aufgeführten Aktivierungsvolumina ermittelt.

Der Übergangszustand bei der Wachstumsreaktion wird im wesentlichen durch das letzte Glied des Makroradikals bestimmt. Wie *Asai* und *Imoto*^[66] beobachteten, gibt es einen Zusammenhang zwischen der Druckabhängigkeit des Monomer-Reaktivitätsverhältnisses und der Resonanzstabilisierung des aktivierten Komplexes sowie des resultierenden Radikals. Der Druckeffekt tritt hauptsächlich bei dem Monomer deutlich hervor, dessen Radikal die höhere Resonanzstabilisierungsenergie aufweist, obgleich sterische Effekte ebenfalls eine wichtige Rolle spielen. *Yala-Lutokanu*^[19] fand mit einer auf dem „Q-e-Schema“ basierenden Darstellungsweise befriedigende Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Reaktivitätsverhältnissen.

5.2. Pseudokationische Polymerisation

Abdi-Oskoui^[67, 68] untersuchte die durch Jod oder Jodwasserstoff initiierte Hochdruckpolymerisation von Isopren.

Jod nimmt an vielen Polymerisationsreaktionen bekanntlich als Kation J^+ teil und löst so einen kationischen Mechanismus aus. Typisch für die jod-initiierte Isopren-Polymerisation bei hohen Drücken ist hingegen die komplexe Natur des Jodmoleküls^[67]. Es gelang in diesem Fall, einen Radikalmechanismus nachzuweisen; aber auch wenn es sich nicht um einen kationischen Mechanismus handelt, kann man sich immerhin einen pseudokationischen vorstellen, bei dem ein organisches Jodid als wachstumsförderndes Agens fungiert.

Dies erscheint jedenfalls bei der Isoprenpolymerisation in Gegenwart von Jodwasserstoff zutreffend^[68]. Wird eine Lösung von Isopren in Dichlormethan bei Raumtemperatur sehr hohen Drücken (>10 kbar) ausgesetzt, so findet in Gegenwart katalytischer Mengen an Jodwasserstoffsäure eine rasche Reaktion statt, die nebeneinander ein cyclisches Dimer des Isoprens (Limonen) und ein Polymer mit überwiegend 1,4-*trans*-Struktur ergibt. Bei Abwesenheit von Wasser wird aber nur die Cyclodimerisation beobachtet.

Fügt man dem Reaktionsmedium nach und nach steigende Mengen Wasser zu, so steigt die Polymerausbeute, allerdings nicht so sehr wie erwartet. Auf die Dimerausbeute hat die Wasserkonzentration darüberhinaus nur sehr geringen Einfluß (Tabelle 10).

Tabelle 10. Polymerisation von Isopren (5.35 mol/l) mit wäßrigem HJ ($2.79 \cdot 10^{-2}$ mol/l) in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur. Druck: 12.5 kbar; Reaktionsdauer: 15 h.

| H ₂ O [mol/l] | Gesamtausbeute [%] | Cyclodimer [%] |
|-----------------------------|-----------------------|-------------------|
| 0 | 16.2 | 14.6 |
| 0.67 | 19.4 | 12.1 |
| 1.34 | 20.0 | 12.2 |
| 1.68 | 28.3 | 14.1 |
| 6.70 | 34.7 | 15.3 |

Das Aktivierungsvolumen beträgt ca. $-10 \text{ cm}^3/\text{mol}$, unabhängig vom Lösungsmittel. Der Radikalpolymerisation des Isoprens kommt ein stärker negativer ΔV^\ddagger -Wert zu (ca. $-20 \text{ cm}^3/\text{mol}$). Daß kein Radikalmechanismus vorliegt, geht auch aus Experimenten mit Radikalfängern hervor (keine Änderung in der Kinetik). Dagegen ist die Tatsache, daß Wasser zur Auslösung der Polymerisation erforderlich ist, als Argument für einen kationischen Mechanismus aufzufassen. Die Was-

serkonzentration ist dabei so hoch, daß Carbonium-Ionen wohl kaum in einem solchen Reaktionsmedium existieren können. Hinzu kommt, daß die Reaktion über die Auslösung der Polymerisation hinaus nur noch geringfügig von einer Zunahme der Wasserkonzentration beeinflusst wird. Aufgrund dieser Beobachtungen ziehen wir einen pseudokationischen Mechanismus in Betracht, bei dem eine geringe Menge von Jodwasserstoff mit Isopren ein organisches Jodid bildet, über welches das Polymerwachstum stattfindet.

Charakteristisch für diese Reaktion ist auch der durch Druckerhöhung bewirkte Strukturwandel des Polymers. Mit steigendem Druck nimmt der Anteil der 1,4-*cis*-Addition ab (17% bei 1 bar) bis er oberhalb 12 kbar ganz verschwindet, während der Anteil an 1,4-*trans*-Einheiten sich im gleichen Druckbereich von 65 auf 78% ändert.

5.3. Anionische Polymerisation

Die anionische Polymerisation ist eine Reaktion, bei der der reaktive Kopf des Makromoleküls eine negative Ladung trägt oder negativ polarisiert ist.

Es ist bekannt, daß die Begleitumstände der Reaktion weitreichenden Einfluß auf die Struktur des anionischen Polymers haben, insbesondere bei Polydienen. So spielt die Art des Lösungsmittels eine wichtige Rolle, aber auch andere Parameter beeinflussen die Mikrostruktur, zum Beispiel Druck. In unserem Laboratorium wird seit etlichen Jahren^[69–71] der Druckeinfluß auf die durch Butyllithium initiierte anionische Polymerisation von Isopren untersucht. Dabei haben wir gefunden, daß die Struktur des in einem Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel erhaltenen Polymermaterials sehr empfindlich auf Druckänderungen reagiert.

Die Analyse der Ladungseffekte zeigt, daß der Reaktionsmechanismus hauptsächlich von der Art der Wechselwirkung zwischen den anionischen Auslösern und der im Wachstum begriffenen Kette abhängt, wobei drei Propagationsformen denkbar sind^[72]: Kontakt-Ionenpaare, lose Ionenpaare (durch Lösungsmittel getrennte Kontakt-Ionenpaare) und freie Ionen^[73, 74]. In Kohlenwasserstoffen neigen Organolithiumverbindungen zur Assoziation, so daß hier die Polymerstruktur aus Assoziaten der wachsenden Kette mit stark polarisierter C—Li-Bindung hervorgeht^[75]. Zugabe eines polaren Lösungsmittels zerstört die Assoziate zugunsten selektiv solvatisierter Spezies und führt zu Zwischenstrukturen mit steigendem Anteil an 3,4-Einheiten. Das Vorhandensein einer Methylgruppe im Isoprenmolekül spielt bei der Konfigurationsänderung des Anions oder des reagierenden Monomers wahrscheinlich ebenfalls eine wesentliche Rolle.

Der Druckeinfluß auf die Konzentration an 1,4-*cis*- und 3,4-Einheiten in Abhängigkeit vom Lösungsmittel ist in Tabelle 11 gezeigt.

In schwach solvatisierenden Lösungsmitteln wie Heptan bewirkt der Druck erhebliche Umlagerungen und führt so zu einem deutlich verringerten prozentualen Anteil an 1,4-*cis*-Einheiten. In einem „mittelstarken“ Lösungsmittel (Anisol) ist dieser Rückgang weniger ausgeprägt. Im Fall von Dioxan fehlen die 1,4-*cis*-Einheiten im gesamten Druckbereich völlig. Der Druckeffekt ist somit dem eines Lösungsmittels wie etwa Dioxan analog, in dem sich – wahrscheinlich durch Eingriff in die Assoziationsgleichgewichte der wachsenden Kette –

Tabelle 11. Druckeinfluß auf das Verhältnis (in %) der 1,4-*cis*- und 3,4-Struktureinheiten bei der anionischen Isopren-Polymerisation bei Raumtemperatur in verschiedenen Lösungsmitteln; [n-Butyllithium] = 0.02 bis 0.10 mol/l.

| Druck [bar] | n-Heptane | | Anisol | | 1,4-Dioxan | |
|----------------|-----------------|-----|-----------------|-----|-----------------|-----|
| | 1,4- <i>cis</i> | 3,4 | 1,4- <i>cis</i> | 3,4 | 1,4- <i>cis</i> | 3,4 |
| 1 | 78 | 5 | 48 | 20 | 0 | 65 |
| 1000 | 62 | 8 | — | — | 0 | 65 |
| 6000 | 54 | 12 | 40 | 28 | 0 | 65 |
| 9000 | 50 | 13 | 38 | 27 | 0 | 65 |
| 14000 | 44 | 14 | — | — | — | — |

Kontaktionenpaare bilden^[74]. In Gegenwart von geladenen Spezies, wie sie bei den anionischen Polymerisationen auftreten, tragen zu ΔV^\ddagger natürlich in der Hauptsache elektrostatische Effekte bei. Druck scheint das elektrische Feld zu verstärken und ist in seiner Wirkung letztlich einem Lösungsmittel vergleichbar, das die Ausbildung eines elektrischen Dipols zwischen dem Gegenion und dem Kopf der Polymerkette begünstigt^[76]. Daneben muß aber auch ein sterischer Effekt in Betracht gezogen werden, wie in Abschnitt 5.2 am Beispiel der pseudokationischen Isoprenpolymerisation bereits erläutert wurde; dort ist jedoch der elektrostatische Beitrag nicht besonders wichtig, so daß die Strukturänderung vor allem auf sterische Effekte zurückgeht.

6. Schlußbemerkung

Dieser Bericht versteht sich nicht als ein Gesamtüberblick, sondern es sollte anhand ausgewählter Beispiele dargelegt werden, welche Bedeutung hochdruck-kinetische Untersuchungen bei der Aufklärung des Mechanismus organischer Reaktionen haben. Um aus gemessenen Druckabhängigkeiten zu brauchbaren Aussagen zu gelangen, müssen die verschiedenen Beiträge zum Gesamtaktivierungsvolumen getrennt voneinander untersucht werden.

Eingegangen am 28. Juni 1974 [A 33]
Übersetzt von Dr. K. W. Böddeker, Geesthacht

- [1] M. Gonikberg: Chemical Equilibria and Reaction Rates at High Pressures. Israël Program for Scientific Translations, Jerusalem 1963.
- [2] R. S. Bradley: High Pressure Physics and Chemistry, Vol. 2. Academic Press, New York 1963.
- [3] K. E. Weale: Chemical Reactions at High Pressures. Spon, London 1967.
- [4] C. Walling u. D. Tanner, J. Amer. Chem. Soc. 85, 612 (1963).
- [5] H. Heydtmann u. H. Stieger, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70, 1095 (1966); 73, 640 (1969).
- [6] B. Baliga u. E. Whalley, Can. J. Chem. 48, 528 (1970).
- [7] S. Dickson u. J. Hyne, Can. J. Chem. 49, 2394 (1971).
- [8] J. Benson u. J. Berson, J. Amer. Chem. Soc. 84, 152 (1962).
- [9] C. Eckert, Annu. Rev. Phys. Chem. 23, 239 (1972).
- [10] C. Brun u. G. Jenner, Tetrahedron 28, 3113 (1972).
- [11] J. Rimmelin u. G. Jenner, Tetrahedron 30, 3081 (1974).
- [12] R. Grieger u. C. Eckert, Amer. Inst. Chem. Eng. J. 16, 766 (1970).
- [13] In einigen Fällen werden bimolekulare diffusionskontrollierte Reaktionen bei sehr hohen Drücken auch verzögert. Vgl. S. Hamann in [2], S. 203.
- [14] C. McCune, F. Cagle u. S. Kistler, J. Phys. Chem. 64, 1773 (1960).
- [15] Für den Initialschritt bei der Radikalpolymerisation von Methylmethacrylat wurde vor kurzem ein sehr hohes positives Aktivierungsvolumen (+29.2 cm³/mol) gefunden. Y. Ogo, persönliche Mitteilung.
- [16] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969).

- [17] Nguyen Trong Anh: Les règles de Woodward-Hoffmann. Ediscience, Paris 1970; Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung. Verlag Chemie, Weinheim 1972.
- [18] C. Brun, G. Jenner u. A. Deluzarche, Bull. Soc. Chim. Fr. 1972, 2332.
- [19] T. Yala-Lutokanu, G. Jenner u. A. Deluzarche, Bull. Soc. Chim. Fr. 1974, 609.
- [20] A. Onishenko: Diene Synthesis. Israël Program for Scientific Translations, Jerusalem 1964.
- [21] C. Brun, Dissertation, Université Louis-Pasteur, Strasbourg 1971.
- [22] T. Asano, A. Sera u. R. Goto, Tetrahedron Lett. 1968, 4777.
- [23] D. Gay, Can. J. Chem. 49, 3231 (1971).
- [24] J. Sauer, Angew. Chem. 79, 76 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 16 (1967).
- [25] M. Sommer u. G. Rasch, Wiss. Z. Tech. Hochsch. Chem. Leuna-Merseburg 14, 300 (1972).
- [26] Nguyen Trong Anh, Bull. Soc. Chim. Fr. 1973, 2721.
- [27] R. F. Hudson, Angew. Chem. 85, 63 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 36 (1973).
- [28] B. Elyanov, B. Rudenko, M. Gonikberg u. V. Kucherov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1964, 1082.
- [29] S. Shakova u. B. Elyanov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1973, 1504.
- [30] J. Rimmelin u. G. Jenner, unveröffentlicht.
- [31] R. Grieger u. C. Eckert, J. Amer. Chem. Soc. 92, 2918, 7149 (1970).
- [32] R. Grieger u. C. Eckert, Trans. Faraday Soc. 66, 2579 (1970).
- [33] R. Grieger u. C. Eckert, Ind. Eng. Chem. Fundam. 10, 369 (1971).
- [34] B. Poling u. C. Eckert, Ind. Eng. Chem. Fundam. 11, 451 (1972).
- [35] J. McCabe u. C. Eckert, Accounts Chem. Res. 7, 251 (1974).
- [36] J. McCabe u. C. Eckert, Ind. Eng. Chem. Fundam. 13, 168 (1974).
- [37] C. Stewart, J. Amer. Chem. Soc. 94, 635 (1972).
- [38] C. Walling u. M. Naiman, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2628 (1962).
- [39] A. Harris u. K. E. Weale, J. Chem. Soc. 1961, 146.
- [40] M. Gonikberg, V. Zhulin u. B. Elyanov: The Physics and Chemistry of High Pressures. Soc. Chem. Ind., London 1961, S. 146.
- [41] M. Gonikberg, Russ. J. Phys. Chem. 37, 248 (1963).
- [42] J. Stewart u. K. E. Weale, J. Chem. Soc. 1965, 2849, 2854.
- [43] H. Heydtmann, A. Schmidt u. H. Hartmann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70, 444 (1966).
- [44] Y. Okamoto u. H. Shimizu, J. Amer. Chem. Soc. 90, 6145 (1968).
- [45] C. Swain u. N. Hershey, J. Amer. Chem. Soc. 94, 1901 (1972).
- [46] W. Le Noble u. Y. Ogo, Tetrahedron 26, 4119 (1970).
- [47] R. Neuman u. J. Behar, J. Amer. Chem. Soc. 89, 4549 (1967); 91, 6024 (1969).
- [48] R. Neuman u. J. Behar, Tetrahedron Lett. 1968, 3281.
- [49] R. Neuman u. R. Bussey, Tetrahedron Lett. 1968, 5859.
- [50] R. Neuman u. R. Bussey, J. Amer. Chem. Soc. 92, 2440 (1970).
- [51] R. Neuman u. J. Behar, J. Org. Chem. 36, 654, 657 (1971).
- [52] R. Neuman u. G. Holmes, J. Amer. Chem. Soc. 93, 4242 (1971).
- [53] R. Neuman u. M. Amrich, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2730 (1972).
- [54] R. Neuman, Accounts Chem. Res. 5, 381 (1972).
- [55] Z. B. Styrol: G. Guarise, Polymer 7, 497 (1966).
- [56] Z. B. Styrol: Y. Ogo, M. Yokawa u. T. Imoto, Makromol. Chem. 171, 123 (1973).
- [57] Z. B. α -Methylstyrol: T. Mitani, Y. Ogo u. T. Imoto, Rev. Phys. Chem. Japan 42, 25 (1972).
- [58] Z. B. Äthylen: P. Ehrlich u. G. Mortimer, Advan. Polym. Sci. 7, 386 (1970).
- [59] Z. B. Äthylen: V. Gierth, Angew. Makromol. Chem. 12, 9 (1970).
- [60] Z. B. Äthylen: G. Luft u. R. Steiner, Chem.-Zt. Chem. App. 95, 11 (1971).
- [61] Z. B. Vinylchlorid: A. Gosato-Arnaldi, G. Guarise u. G. Talamini, Polymer 10, 385 (1969).
- [62] Z. B. Fluorolefine: L. A. Wall: Fluoropolymers. Wiley-Interscience, New York 1972, S. 127.
- [63] Z. B. Aldehyde: C. Walling u. T. Augurt, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4163 (1966).
- [64] W. Dellsperger u. K. E. Weale, Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 11, 645 (1970).
- [65] R. Burkhart u. N. Zutty, J. Polym. Sci. 57, 795 (1962).
- [66] H. Asai u. T. Imoto, J. Chem. Soc. Japan 85, 152 (1964).
- [67] H. Abdi-Oskoui, G. Jenner, A. Deluzarche u. A. Maillard, Makromol. Chem. 146, 45 (1971).

- [68] H. Abdi-Oskoui, G. Jenner u. C. Brun, Makromol. Chem. 164, 149 (1973).
 [69] G. Jenner, Bull. Soc. Chim. Fr. 1966, 3133.
 [70] G. Jenner, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70, 1139 (1966).
 [71] G. Jenner, J. Hitzke u. M. Millet, Bull. Soc. Chim. Fr. 1970, 1183.
 [72] In vereinfachter Darstellung; tatsächlich treten auch kompliziertere Spezies wie Tripelionen, Quadrupole und höhere Aggregate auf. Siehe: H. Hirohara u. N. Ise, J. Polym. Sci., Part D 6, 295 (1972).

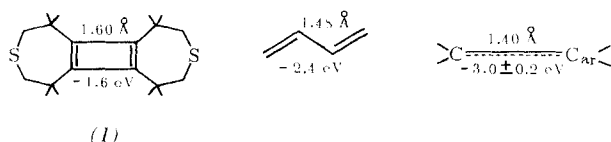
- [73] M. Szwarc: Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Processes. Wiley-Interscience, New York 1968.
 [74] A. Essel u. Quang Tho Pham, J. Polym. Sci., Part A-1 10, 2793 (1972).
 [75] Nach A. Guyot u. J. Vialle [J. Macromol. Sci. Chem. A4, 107 (1970)] bestehen in Cyclohexan die aktiven Spezies vorwiegend aus Ionenpaaren von unassoziiertem Polyisoprenyllithium.
 [76] G. Jenner, J. Macromol. Sci. Chem. A 9, 83 (1975).

ZUSCHRIFTEN

Photoelektronenspektrum und Struktur von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien^[1]

Von Günther Lauer, Claus Müller, Karl-Wilhelm Schulte, Armin Schweig, Günther Maier und Arnaldo Alzérrecá^[*]

Vor kurzem konnte gezeigt werden^[2], daß das Cyclobutadien-Derivat (1) Rechteckstruktur besitzt. Dieses Ergebnis ging aus dem Vergleich PE-spektroskopisch bestimmter Resonanzintegrale^[3] (in den nachstehenden Formeln unten angegeben) und den bekannten Bindungslängen^[4] (in den Formeln oben angegeben) in *trans*-Butadien und Benzol hervor. Die rechteckige Struktur von (1) wurde inzwischen durch Röntgen-Strukturanalyse^[5] bestätigt. Wir zeigen nun, daß das erste bei Raumtemperatur existenzfähige, nicht wie (1) durch Ringe fixierte, rein alkylsubstituierte Cyclobutadien-Derivat (2) gleichfalls rechteckig ist.



Da Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (2) wegen seiner bei Raumtemperatur hohen Dimerisierungsgeschwindigkeit nicht als reiner Festkörper zur Verfügung stand, konnte nur ein Gemisch aus etwa 2–5% 2,3,5-Tri-tert.-butyl-cyclopentadienon (3) – einem Nebenprodukt der photochemischen Synthese^[6] von (2) –, aus (2) und seinem dimeren Folgeprodukt (4) unter Verwendung eines speziell konstruierten Glas-Einlaß-Systems untersucht werden. Der Vergleich des so erhaltenen Photoelektronen(PE)-Spektrums mit den Spektren der reinen Verbindungen (3) und (4) ergibt, daß die allen anderen Banden im PE-Spektrum des Gemischs vorgelagerte Bande ① (bei 6.83 eV, Abb. 1) eine reine Cyclobutadien-Bande ist. Damit in Einklang ist der Befund, daß diese Bande nach etwa 60–90 min im Verlauf einer Messungsserie völlig verschwunden war, obwohl bei allen mit der Aufnahme der Spektren verknüpften Zwischenoperationen (wie apparative Einstellungen und Eichern der Spektren) das Substanzgemisch mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Nach den vorangegangenen Untersuchungen^[2] an (1) muß Bande ① dem $D(\pi_2)$ -Ionenzustand (Abb. 1) von (2) zugeordnet werden.

Die $D(\pi_2)$ -Ionenzustände von (1) (bei 6.89 eV^[2]) und von (2) (bei 6.83 eV) sind praktisch *energiegleich*. CNDO/S^[7].

[*] Prof. Dr. A. Schweig, Dipl.-Chem. G. Lauer, Dipl.-Chem. C. Müller und Dipl.-Chem. K.-W. Schulte
 Fachbereich Physikalische Chemie der Universität
 355 Marburg, Biegenstraße 12
 Prof. Dr. G. Maier und Dipl.-Chem. A. Alzérrecá
 Fachbereich Chemie der Universität
 355 Marburg, Lahnberge

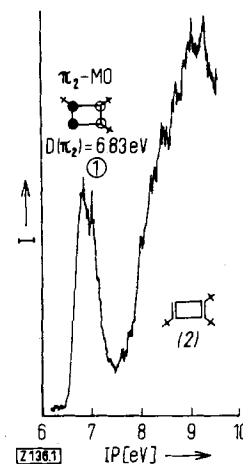


Abb. 1. Photoelektronenspektrum von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (2) im Gemisch mit (3) und (4) (vgl. Text).

Rechnungen an (1) unter Zugrundelegen der experimentell bestimmten Geometrie^[5] und an (2) mit der gleichen Rechteckgeometrie (1.600 Å/1.344 Å) ergeben in guter Übereinstimmung ebenfalls *gleiche* $D(\pi_2)$ -Koopmans-Ionenenergien^[8] (Abb. 2). Eine entsprechende Rechnung an quadratischem (1.425 Å^[9]) (2) sagt, wie erwartet, ein wesentlich (0.7 eV) stabileres $D(\pi_2)$ -Koopmans-Ion^[8] vorher. Rechteckiges Tetra-tert.-butyl-cyclobutadien (5) sollte etwas leichter (um 0.2 eV) ionisierbar sein als seine rechteckigen Verwandten (1) und (2). Diese Ergebnisse legen nahe, daß (2) – genauso wie (1) – Rechteckstruktur hat.

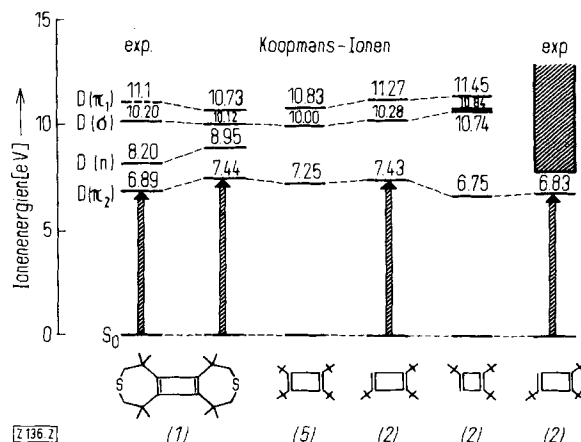


Abb. 2. Vergleich gemessener und/oder berechneter Ionen-Energien der Cyclobutadien-Derivate (1), (2) und (5).

Diese Befunde werden durch eine semiempirische LCMO-Betrachtung bestätigt, wonach π_2 als antibindende Linearkombi-