

Eine solche Geometrie wirft die Frage nach der Spinnmultiplicität von (1) auf. Die chemischen Eigenschaften lassen keine Entscheidung zu, denn analog dem Tri-*tert*-butylcyclobutadien<sup>[6a]</sup> zeigt (1) sowohl basisches als auch „diradikalariges“ Verhalten. Addition von Chlorwasserstoff in Dichlormethan ergibt das Homocyclopropenylumsalz (5), das mit Wasser zum Cyclobutenol (6) [farblose Kristalle,  $F_p = 74^\circ\text{C}$ ; IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $3650\text{ cm}^{-1}$  (OH); MS:  $m/e = 294 (M^+)$ ] reagiert; derselbe Alkohol entsteht auch ohne Säurekatalyse bei der direkten Einwirkung von Wasser auf (1). Andererseits ist das Cyclobutadien sehr empfindlich gegen Sauerstoff; primäres Oxidationsprodukt ist das Dioxetan (8). In polarem Medium ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) zeigt dieses Molekül zwischen 0 und  $30^\circ\text{C}$  Verbreiterung und Koaleszenz der den beiden Sorten von *tert*-Butylgruppen zukommenden  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale<sup>[6b]</sup>. Dieser Befund spricht dafür, daß im angegebenen Temperaturintervall die Peroxidbrücke in (8) nach Art einer Karussell-Umlagerung über Zwischenstufen vom Typ (7) um das Kohlenstoffringgerüst herumwandert. In Konkurrenz dazu erfährt (8) eine langsame (Halbwertszeit bei Raumtemperatur ca. 2 h) irreversible Spaltung zum Diketon (9) [farblose Kristalle,  $F_p = 93^\circ\text{C}$ ; IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $1680\text{ cm}^{-1}$ ; MS:  $m/e = 308 (M^+)$ ].

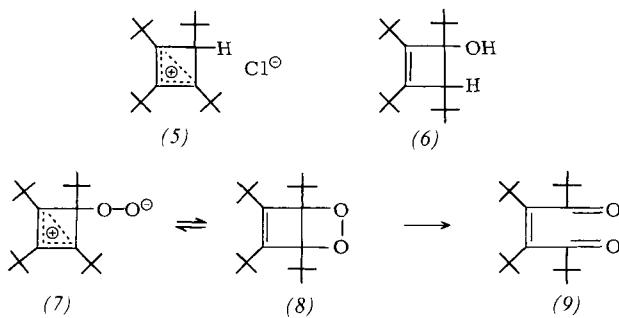


Tabelle 1. NMR-Daten ( $\delta$ , rel. TMS) der Verbindungen (5), (6), (8) und (9).

$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$ (p=primär, q=quartär)
(5) ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , $RT$ ): 4.05 (1H), 1.59 (9H), 1.47 (18H), 1.14 (9H)	( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , $-60^\circ\text{C}$ ): 159.42 (C-2), 156.00 (C-1, C-3), 78.48 (C-4; nicht entkoppelt: d), 37.74 (q), 36.63 (q), 35.90 (q), 30.33 (p, 1 <i>tBu</i> ), 29.80 (p, 3 <i>tBu</i> )
(6) ( $\text{CDCl}_3$ , $RT$ ): 2.57 (1H), 1.56 (OH), 1.24 (9H), 1.20 (9H), 1.04 (9H), 0.98 (9H)	( $\text{CDCl}_3$ , $RT$ ): 151.58 (olef.), 151.06 (olef.), 84.85 (C=O), 60.42 (allyl, Ring), 38.46 (q), 33.63 (q), 32.80 (q), 32.55 (q), 31.06 (p), 30.76 (p), 30.33 (p), 27.81 (p)
(8) ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , $-60^\circ\text{C}$ ): 1.38 (18H), 1.22 (18H)	( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , $-60^\circ\text{C}$ ): 161.44 (olef.), 108.73 (C=O), 34.48 (q), 34.04 (q), 31.77 (p), 28.93 (p)
(9) ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , $RT$ ): 1.32 (18H), 1.14 (18H)	( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , $RT$ ): 218.12 (C=O), 146.67 (olef.), 45.15 (q), 35.43 (q), 33.13 (p), 28.53 (p)

RT = Raumtemperatur.

Nachdem nunmehr feststeht, daß (1) eine gefaltete Struktur besitzt, die sicherlich durch die vier sperrigen Substituenten verursacht wird und die leichte Valenzisomerisierung zum Tetraedran<sup>[2]</sup> verständlich macht, bleibt nichtsdestoweniger zu prüfen, ob nicht auch in anderen Fällen – vielleicht sogar bei der unsubstituierten Stammverbindung – diese Art der Stabilisierung [Übergang von der energiereicheren  $D_{4h}$ - in die  $D_{2d}$ - oder  $D_2$ - anstatt  $D_{2h}$ -Symmetrie<sup>[7]</sup>] von Bedeutung ist.

Eingegangen am 11. Juli,  
in geänderter Fassung am 2. November 1979 [Z 404 b]

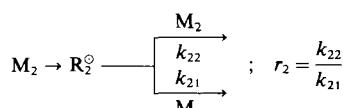
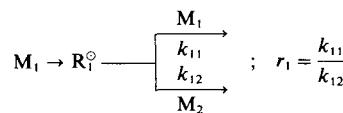
- [1] Raumtemperatur,  $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung, Siemens-AED, Graphitmonochromator,  $\sin\theta/\lambda \leq 0.664 \text{ \AA}^{-1}$ , 2267 unabhängige Reflexe (davon 662 nicht beobachtet [ $F^2/(\sigma(F^2))^2 < 5$ ]);  $R = 0.053$  (ohne nicht beobachtete Reflexe); kristallographische Daten:  $a = 17.749(4)$ ,  $b = 9.271(2)$ ,  $c = 11.870(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 106.90(2)^\circ$ ; monokline Raumgruppe  $C2/c$ ,  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{ber}} = 0.98 \text{ g \cdot cm}^{-3}$ .
- [2] G. Maier, S. Pfiem, U. Schäfer, R. Matusch, Angew. Chem. 90, 552 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 520 (1978).
- [3] a) H. Irngartinger, H. Rodewald, Angew. Chem. 86, 783 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 740 (1974); b) A. Krebs, J. Pocklington, H. Schmalstieg, H. Irngartinger, N. Riegler, Isr. J. Chem., im Druck; c) L. T. J. Delbaere, M. N. G. James, N. Nakamura, S. Masamune, J. Am. Chem. Soc. 97, 1973 (1975).
- [4] Übersicht: T. T. Tidwell, Tetrahedron 34, 1855 (1978).
- [5] Übersicht: D. Seebach in Houben/Weyl: Methoden der organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1971, Bd. IV/4, S. 11, Tabelle 4.
- [6] a) G. Maier, W. Sauer, Angew. Chem. 87, 675 (1975); 89, 49 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 648 (1975); 16, 51 (1977); b) In Cyclosilan (Merck) tritt dieses Phänomen nicht auf: K.-D. Malsch, K.-A. Schneider, G. Maier, H.-O. Kalinowski, unveröffentlicht.
- [7] Auch bei den neuesten Berechnungen [8] werden ausschließlich planare Anordnungen diskutiert. Zudem sei erwähnt, daß im IR-Spektrum [9] des unsubstituierten Cyclobutadiens bei gefalteter ( $D_{2u}$ ) und rechteckiger Geometrie ( $D_{2h}$ ) die gleiche Zahl (7) an aktiven Schwingungen zu erwarten ist.
- [8] H. Kollmar, V. Staemmler, J. Am. Chem. Soc. 99, 3583 (1977); W. T. Borden, E. R. Davidson, P. Hart, ibid. 100, 388 (1978); J. A. Jafri, M. D. Newton, ibid. 100, 5012 (1978).
- [9] Experiment: S. Masamune, F. A. Souto-Bachiller, T. Machiguchi, J. E. Bertie, J. Am. Chem. Soc. 100, 4889 (1978); Theorie: H. Kollmar, V. Staemmler, ibid. 100, 4304 (1978); L. J. Schaad, B. A. Hess, C. S. Ewig, ibid. 101, 2281 (1979).

## Korrelation zwischen Radikalreaktivitäten und Copolymerisationsparametern<sup>[\*\*]</sup>

Von Bernd Giese und Jürgen Meixner<sup>[\*]</sup>

Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Radikalische Copolymerisationen werden von den Geschwindigkeiten  $k_{ij}$  der Addition der polymeren Radikale  $R_i^\bullet$  an die konkurrierenden monomeren Alkene  $M_j$  gelenkt<sup>[1]</sup>. Alfrey und Price<sup>[2]</sup> beschrieben den Substituenteneinfluß der Alkene  $M_j$  durch  $Q_j$ - und  $e_j$ -Werte, die sich indirekt aus den Copolymerisationsparametern  $r_1$  und  $r_2$  bestimmen lassen<sup>[1,3]</sup> [Gl. (a)–(c)].  $P_i$ - und  $e_i$ -Werte charakterisieren die Eigenschaften der Radikale.



$$k_{ij} = P_i \cdot Q_j \cdot e^{-e_i \cdot e_j} \quad (a)$$

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} e^{-e_1(e_1 - e_2)} \quad (b)$$

$$r_1 \cdot r_2 = e^{-(e_1 - e_2)^2} \quad (c)$$

Wir haben nun den Substituenteneinfluß auf die Geschwindigkeit der Addition des Alkyl-Radikals (1) an die polymerisierbaren Alkene (2)–(17) und damit den Kettenwachstumsschritt der radikalischen Copolymerisation direkt

[\*] Prof. Dr. B. Giese, Dipl.-Chem. J. Meixner

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule  
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

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

gemessen; die nach der „Quecksilbermethode“<sup>[4]</sup> bestimmten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

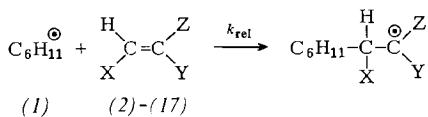


Tabelle 1. Relative Geschwindigkeitskonstanten ( $k_{rel}$ ) [a] für die Addition des Cyclohexyl-Radikals (1) an die Alkene (2)–(17) bei 293 K in Dichlormethan (Meßfehler  $\pm 10\%$ ).

Alken	X	Y	Z	$k_{rel}$
(2)	CH <sub>3</sub>	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0.067
(3)	H	H	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0.53
(4)	H	H	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0.84
(5)	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1.00
(6)	H	Cl	Cl	1.2
(7)	H	H	<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1.6
(8)	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	3.3
(9)	H	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5.0
(10)	H	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	6.7
(11)	H	CH <sub>3</sub>	CN	13
(12)	H	H	CN	24
(13)	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	30
(14)	Methylmaleinsäureanhydrid			140
(15)	H	Cl	CN	200
(16)	H	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	270
(17)	CN	H	CN	310

[a] Die  $k_{\text{rel}}$ -Werte sind die Geschwindigkeitskonstanten pro angegriffenes vinylisches C-Atom.

Setzt man in Gl. (a) für  $k_{ij}$  die Meßwerte  $k_{\text{rel}}$  der radikalischen Addition ein und hält  $P_i$  sowie  $e_i$  konstant, dann läßt sich nach Gl. (d) das  $Q, e$ -Schema überprüfen.

$$\lg k_{\text{rel}} - \lg Q_j = \text{const} - \frac{e_i}{2.303} e_j \quad (d)$$

Tatsächlich erhält man bei graphischer Auswertung von Gl. (d) eine Gerade (Abb. 1).

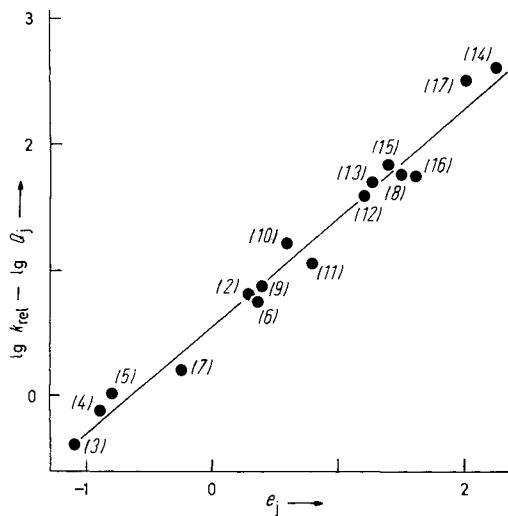


Abb 1. Korrelation zwischen den relativen Reaktivitäten ( $\lg k_{rel}$ ) des Cyclohexyl-Radikals (1) und den  $O_{j-e_j}$ -Werten der Alkene (2)–(17).

Die lineare Beziehung zwischen den Parametern der Copolymerisation und den Reaktivitäten des Radikals (1) ist erstaunlich gut (Korrelationskoeffizient = 0.95), zumal die relativen Geschwindigkeitskonstanten für die mono-, di- und tri-substituierten Alkene (2)-(17) einen Bereich von fünf Grö-

ßenordnungen überstreichen. Aus der Steigung der Geraden in Abbildung 1 ergibt sich ein  $e_i$ -Wert von  $-1.9$  für das Cyclohexyl-Radikal. Weil  $e$ -Parameter den Einfluß polarer Effekte kennzeichnen<sup>[1,5]</sup>, beweist der negative  $e$ -Wert einmal mehr die nucleophilen<sup>[6]</sup> Eigenschaften von Alkyl-Radikalen.

Solche Reaktivitätsmessungen ermöglichen die einfache Bestimmung der  $Q_j$ - und  $e_j$ -Werte neuer Alkene, so daß optimale Bedingungen für ihre Cyclopolymerisation vorhergesagt werden können.

Eingegangen am 24. Juli 1979 [Z 407]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

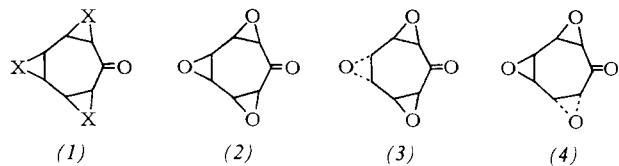
- [1] *A. D. Jenkins* in *A. D. Jenkins, A. Ledwith*: Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry. Wiley, London 1974, S. 117.
  - [2] *T. Alfrey, C. C. Price*, *J. Polym. Sci.* 2, 101 (1947); *H. Mark*, *Angew. Chem.* 61, 313 (1949).
  - [3] Eine Zusammenstellung von  $Q_j$ - und  $e_j$ -Werten findet man bei *L. J. Young*, *J. Polym. Sci.* 54, 411 (1961).
  - [4] *B. Giese, J. Meixner*, *Angew. Chem.* 91, 167 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 154 (1979); zit. Lit.
  - [5] *G. Fleischer*, *Plaste Kautsch.* 20, 10 (1973).
  - [6] *F. Minisci*, *Top. Curr. Chem.* 62, 1 (1976); *T. Caronna, A. Citterio, F. Minisci, O. Porta*, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 7960 (1977); *B. Giese, J. Meister*, *Angew. Chem.* 89, 178 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 178 (1977).

## „ $\alpha,\alpha,\alpha$ “-, „ $\alpha,\beta,\alpha$ “- und „ $\alpha,\alpha,\beta$ “-Trioxa-tris- $\sigma$ -homotropon<sup>[\*\*]</sup>

Von Wolfgang Seppelt, Hans Fritz, Christoph Rücker und  
Horst Prinzbach<sup>[\*]</sup>

Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Tris- $\sigma$ -homotropone (1), X = CH<sub>2</sub>, O, NR, sind für uns im Zusammenhang mit den früher angegebenen theoretischen und präparativen Zielsetzungen<sup>[1]</sup> von Interesse. Wir synthetisierten jetzt die stereoisomeren Trioxa-Verbindungen (2)-(4).



Ausgangsverbindung für (2) und (3) ist das aus Tropon gut zugängliche *cis*-Diepoxid (5)<sup>[2]</sup>. (5) liegt bevorzugt als „offene“ Wanne vor und ist elektrophilem Angriff an der C=C-Doppelbindung nur schwer zugänglich. Dementsprechend gelingt eine direkte Epoxidierung nur in sehr begrenztem Umfang (<5%)<sup>[3]</sup>. Glatt hingegen addiert (5) die Bestandteile von HOX (X = Br, Cl): Mit *N*-Bromsuccinimid in Wasser/Dioxan (1:1; 0 °C) ist bei guter Gesamtausbeute die (β-OH)-Selektivität allerdings nur gering. Neben ca. 10% Dibromid (9a) ( $F_p = 145$  °C (Zers.),  $\nu_{CO} = 1688\text{ cm}^{-1}$ ) werden – nicht optimiert – 40 bzw. 27% 6α,7β-(7a) bzw. 6β,7α-Bromhydrin (8a) (Öl) gebildet, wobei (7a) als Halbketal (6a) ( $F_p = 175$  °C (Zers.)) vorliegt. Hohe α-OH-Selektivität wird mit *tert*-Butylhypochlorit in Wasser/Aceton (1:1; 0 °C) erzielt: Neben dem als (6b) (5%,  $F_p = 185$  °C (Zers.)) isolierten 6α,7β-Iso-mer (7b) erhält man 80–85% des öligen 6β,7α-Chlorhydrins

[\*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. W. Seppelt, Prof. Dr. H. Fritz, Dr. Ch. Rücker  
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

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