

von weniger als 1% entstanden sein. Danach wird die C—NO-Bindung mindestens hundertmal so schnell gespalten wie die C—N-Bindung

$(\Delta\Delta G^+ = \Delta G^+(C-N) - \Delta G^+(C-NO) > 3.90 \text{ kcal/mol}$ bei 150.0°C). Die bevorzugte Spaltung der C—NO-Bindung könnte auf die unterschiedlichen Stabilitäten der beiden Diradikale (11a) und (15) zurückzuführen sein. (11a) wird durch den „three-electron-bonding“-Effekt, der in (15) nicht wirksam werden kann, stabilisiert. Dieser Effekt ist nach Greene et al. ein wesentlicher Faktor für die Stabilisierung von Diazenoxyl-Radikalen^[5].

Vergleicht man die Umlagerung des Diazens (1) mit der des analogen *N*-Oxids (5), so ergibt sich folgendes: Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten^[6] $k_{\text{Diazens}}/k_{\text{Diazens-}N\text{-oxid}}$ beträgt bei 50°C 44000; danach ist $\Delta\Delta G^+ \approx 7 \text{ kcal/mol}$. Der Reaktivitätsunterschied zwischen (1) und (5) ist wesentlich geringer als der zwischen der N₂- und N₂O-Abspaltung aus Diazenen und Diazen-*N*-oxiden im allgemeinen: N₂ wird normalerweise ca. 10^{17} mal schneller abgespalten als N₂O ($\Delta\Delta G^+ > 26 \text{ kcal/mol}$)^[7]. Dieser enorme Reaktivitätsunterschied wurde damit erklärt, daß die N₂-Abspaltung wesentlich exothermer ist als die N₂O-Abspaltung ($\Delta\Delta H_{\text{Reakt.}} = \Delta H_{\text{Reakt.}}(\text{Diazens}) - \Delta H_{\text{Reakt.}}(N\text{-Oxid}) = -32 \text{ kcal/mol}$; $\Delta H_f^0(N_2O, g) = 19.4 \text{ kcal/mol}$)^[7]. Die Reaktionenthalpien der Isomerisierungen (1)→(4) und (5)→(8a) sollten ähnlich groß sein. Da das Gruppeninkrement für die Bildungsenthalpie der *cis*-Azoxygruppe 13 kcal/mol kleiner ist als das der *cis*-Azogruppe^[6], war zu erwarten, daß die Energieprofile der Reaktionen (1)→(4) und (5)→(8a) um gerade diesen Betrag verschoben sind. Tatsächlich unterscheiden sich die Übergangszustände in ihrer Energie um 6 kcal/mol. Nach dem Hammond-Prinzip^[8] ähnelt das Diazetyl-Diradikal (2) mehr als das Diazenoxyl-Diradikal (11a) dem jeweils vorgelagerten Übergangszustand.

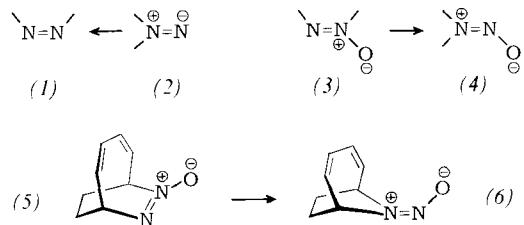
Eingegangen am 4. Juni 1980,
in geänderter Form am 5. Oktober 1981 [Z 903 a]

- [1] a) D. Cichra, M. S. Platz, J. A. Berson, J. Am. Chem. Soc. 99, 8507 (1977);
b) R. Siemionko, A. Shaw, G. O'Connell, R. D. Little, B. K. Carpenter, L. Shen, J. A. Berson, Tetrahedron Lett. 1978, 3529.
- [2] A. W. Maverick, E. F. Maverick, H. Olsen, Helv. Chim. Acta 63, 1304 (1980).
- [3] Die Strukturzuordnung für (9a, b) und (10) basiert auf dem Vergleich mit der gesicherten Struktur (8a) und auf den ¹H- und ¹³C-NMR-Daten.
- [4] H. Olsen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [5] F. D. Greene, J. D. Burrington, A. M. Karkowsky in W. A. Pryor: Organic Free Radicals. ACS Symp. Ser. 69, Washington 1978, S. 122.
- [6] Es wurde ein Faktor zwei berücksichtigt, da jede der beiden gleichen CN-Bindungen gebrochen werden kann.
- [7] J. F. M. Oth, H. Olsen, J. P. Snyder, J. Am. Chem. Soc. 99, 8505 (1977), zit. Lit.
- [8] D. Farcasiu, J. Chem. Educ. 52, 76 (1975).

Valenzisomerisierung *cis*-Diazen-/Isodiazen-*N*-oxid: Thermolyse von 7,8-Diazabicyclo[4.2.2]deca-2,4,7-trien-*N*-oxid^[**]

Von Henrik Olsen^[†]

Es ist experimentell erwiesen^[1a] und wird durch ab-initio-Rechnungen gestützt^[1b], daß die *cis*-1,2-Diazen (1)



thermodynamisch stabiler sind als ihre 1,1-Isomere (2). *cis*-1,2-Diazen-*N*-oxide sollten hingegen weniger stabil sein als ihre 1,1-Isomere [(3): $\Delta H_f^0 \approx 35-40 \text{ kcal/mol}$]^[2a]; (4): $\Delta H_f^0 \approx 30 \text{ kcal/mol}$ ^[2b]. Bisher ist jedoch kein Beispiel für die Umlagerungen (2)→(1) und (3)→(4) bekannt^[3]. Wir berichten über die Thermolyse von 7,8-Diazabicyclo[4.2.2]deca-2,4,7-trien-*N*-oxid (5), bei der erstmals die Isomerisierung (3)→(4) beobachtet wurde.

Werden entgaste Toluollösungen von (5)^[4] in abgeschmolzenen Pyrex-Ampullen 500 min auf 185°C erhitzt, so entsteht in 65% Ausbeute das Isomer (6)^[5], $\text{Fp} = 61-62^\circ\text{C}$ (Lit.^[6]: $62-63^\circ\text{C}$). Die Geschwindigkeit des Verschwindens von (5) – eine Reaktion erster Ordnung – wurde ¹H-NMR-spektroskopisch in mehreren Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen bestimmt (Tabelle 1). Die Bildung von (6) ist nicht exakt eine Reaktion erster Ordnung, da (6) bei der Temperatur, die zur Isomerisierung (5)→(6) notwendig ist, langsam zerfällt ($k_6 = 1.15 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $k_5 = 2.04 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ bei 184.6°C)^[7].

Tabelle 1. Einfluß von Lösungsmittel und Temperatur auf die thermische Isomerisierung (5)→(6).

Solvans	E_t	δ	$k \cdot 10^5$ [s ⁻¹] [a]	k_{rel} [a]	ΔG^+ [kcal/mol] [a]	ΔH^+ [kcal/mol] [b, c]	ΔS^+ [cal mol ⁻¹ K ⁻¹] [b, c]
[D ₈]Toluol	33.9	8.9	5.24	4.6	34.9	36.8 ± 0.8	4.2 ± 1.8
[D ₄]Dioxan	36	9.8	3.10	2.7	35.4	38.0 ± 0.6	6.0 ± 1.4
CD,CN	46	11.8	1.15	1.0	36.2	—	—

[a] Bei 169.6°C . [b] Bei 25°C . [c] Die Werte sind mit Standardabweichungen angegeben.

A priori sind zwei Mechanismen für die Umlagerung (5)→(6) in Betracht zu ziehen: a) eine einstufige, konzertierte, sigmatrope 1,2-Verschiebung, die nach Grenzorbitalbetrachtungen^[8] verboten ist, und b) eine zweistufige, über das Diradikal (7) oder die Zwitterionen (8a) oder (8b) verlaufende Reaktion.

Folgende Argumente machen es wahrscheinlich, daß bei der Isomerisierung das Diradikal (7) auftritt: 1) Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Polarität des Lösungsmittels (Tabelle 1) ist in Einklang damit, daß ein Molekül von einem polaren Grundzustand aus via einen weniger polaren Übergangszustand, d. h. konzertierte oder diradikalisch, reagiert. 2) Solvenseffekte sind auch zu erwarten, wenn sich das Molvolumen des Substrats beim Wechsel vom Grund- in den Übergangszustand ändert. Nach Abraham^[9] läßt sich das Aktivierungsvolumen ΔV^+ über die Gleichung

$$\ln k_{\text{rel}} = -(\Delta V^+/RT)\delta^2 + c_0$$

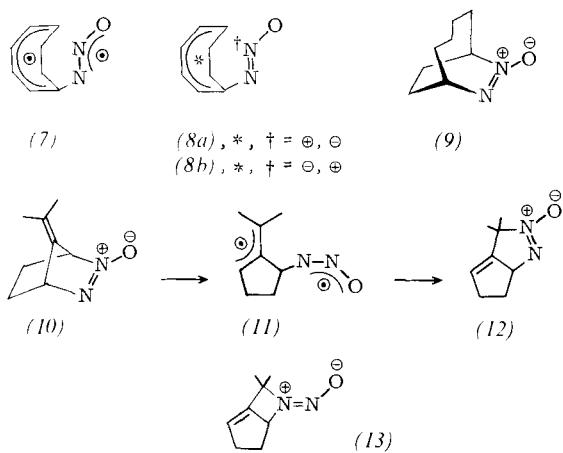
abschätzen; δ ist der Hildebrandsche Löslichkeitsparameter. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von δ^2 ($r=0.966$) ist in Einklang mit einem positiven ΔV^+ und somit auch mit einem Zweistufenprozeß. 3) Die positive Aktivierungsentropie (Tabelle 1) paßt besser zu einem flexiblen Übergangszustand als zu dem einer pericyclischen

[†] Dr. H. Olsen [[†]]
Laboratorium für Organische Chemie

der Eidgenössischen Technischen Hochschule
ETH-Zentrum, Universitätstraße 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[+] Neue Adresse:
Teknologisk Institut
Gregersensvej, DK-2630 Tåstrup (Dänemark)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.



Reaktion. 4) Wird die Butadien- durch eine Tetramethylen-Brücke ersetzt, sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit drastisch. Bei 250°C beträgt das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_5/k_9 1750 ($\Delta\Delta G^\ddagger = 7.8 \text{ kcal/mol}$)^[10]. Auch dieser Wert spricht für den Diradikal-Mechanismus, da das Pentadienylradikal eine Stabilisierungsenergie von ca. 20 kcal/mol hat^[11].

Die Thermolyse des überbrückten Diazen-*N*-oxids (10) führt über das Diradikal (11) zum Isomer (12)^[12]. Der Ringschluß von (11) → (12) ist bevorzugt, da das 1,1-Diazen-*N*-oxid (13) thermodynamisch instabil ist. Das Verhältnis der Umlagerungsgeschwindigkeit von (10) zu der von (5) beträgt bei 150 °C in [D₈]Toluol 28 ($\Delta\Delta G^+ = 2.8 \text{ kcal/mol}$). Diese Werte machen deutlich, daß das Freiwerden von Ringspannung und stereoelektronische Faktoren die Reaktivität stark beeinflussen^[13].

Eingegangen am 3. Februar 1981 [Z 903 b]

- [1] a) *W. D. Hinsberg*, III, *P. B. Dervan*, J. Am. Chem. Soc. **101**, 6142 (1979); b) *C. J. Casewit*, *W. A. Goddard*, III, *ibid.* **102**, 4057 (1980).

[2] a) *J. F. M. Oth*, *H. Olsen*, *J. P. Snyder*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 8505 (1977); b) das NNO-Gruppeninkrement basiert auf der Standardbildungswärme von flüssigem *N*-Nitroso-dimethylamin („Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties“, Circular 270-3 des National Bureau of Standards, U. S. Government Printing Office, Washington D.C. 1968, S. 161), auf *Bensons Gruppeninkrement für die C—(H),(C)-Gruppe* (*S. W. Benson*: Thermochemical Kinetics, 2. Aufl., Wiley, New York 1976) und auf der Annahme, daß $\Delta H_{\text{f}}(N\text{-Nitrosodimethylamin}) \approx 10 \text{ kcal/mol}$.

[3] Die Isomerisierung (2) \rightarrow (1) wurde bisher nur beobachtet, wenn mit ihr eine Aromatisierung einhergeht; siehe *D. J. C. Adams*, *S. Bradbury*, *D. C. Horwell*, *M. Keating*, *C. W. Rees*, *R. C. Storr*, Chem. Commun. 1971, 828.

[4] *H. Olsen*, *J. P. Snyder*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 285 (1978).

[5] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{Me}_2\text{Si}$): $\delta = 6.11$ (1-H, A-Teil eines ABX-Systems, $J_{1,3} = 11.7$, $J_{1,5} = 5.5$ Hz), 6.05 (dd, 2-H, $J_{2,4} = 10.7$, $J_{2,6} = 6.5$ Hz), 5.87 (3-H, B-Teil eines ABC-Systems, $J_{3,4} = 7.3$ Hz), 5.69 (4-H, B-Teil eines ABX-Systems), 5.30 (m, 5-H), 5.05 (m, 6-H), 2.35 (m, 2H), 2.26 (m, 2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{Me}_2\text{Si}$): $\delta = 132.8$ (d), 132.6 (d), 124.6 (d), 124.5 (d), 61.8 (d), 53.0 (d), 38.9 (t), 34.3 (t). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1410$, 1350 cm^{-1} . — UV (96% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): λ_{max} = 233 ($\epsilon = 8600$), 351 nm (55).

[6] *A. G. Anastassiou*, *H. Yamamoto*, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 840.

[7] Bei dieser und höheren Temperaturen entsteht aus (6) ein komplexes Produktgemisch. Ähnlich verhält sich *N*-Nitroso-9-azabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien; siehe *W. L. Mock*, *P. A. H. Isaac*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 2749 (1972).

[8] *I. Fleming*: Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen, Verlag Chemie, Weinheim 1979.

[9] *M. H. Abraham*, Prog. Phys. Org. Chem. **11**, 1 (1974).

[10] Die Zersetzungsgeschwindigkeit von (9) wurde bei 249.5°C in $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt ($k_\text{v} = 1.95 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$).

[11] *H. M. Frey*, *A. Krantz*, J. Chem. Soc. A 1969, 1159; *K. W. Egger*, *M. Jola*, Int. J. Chem. Kinet. **2**, 265 (1970).

[12] *H. Olsen*, *J. F. M. Oth*, Angew. Chem. **93**, 1024 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **20**, Nr. 11 (1981).

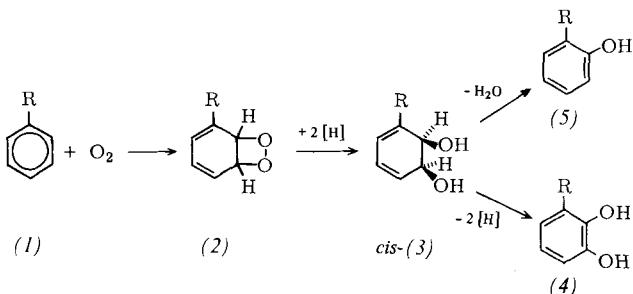
[13] Nach den Resonanzstabilisierungsenergien von Allylradikal (*K. W. Egger*, *D. M. Golden*, *S. W. Benson*, J. Am. Chem. Soc. **86**, 5420 (1973)) und Pentadienylradikal [11] allein hätte man erwartet, daß (5) schneller reagiert als (10).

Primärschritte der Umwandlung von Chlorbenzol-Derivaten durch *Pseudomonas putida* []**

Von Karlheinz Ballschmiter und Charlotte Scholz^[1]

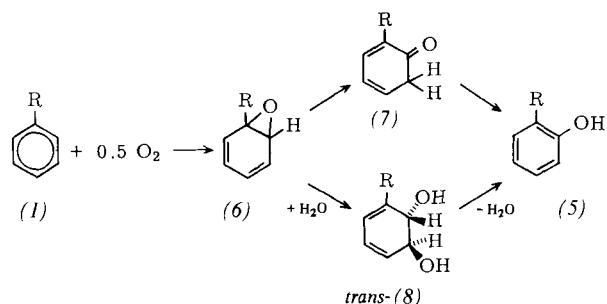
Als der primäre Schritt beim bakteriellen Abbau von Arenen gilt die Reaktion mit einer Dioxygenase^[1].

Ein als Zwischenstufe angenommenes Dioxetan (2) reagiert über ein – in vielen Fällen isoliertes – *cis*-Cyclohexadienol (3) zum Brenzcatechin (4)^[1].



Auf Benzol selektierte Mischkulturen von Bodenbakterien bilden aus lipophil substituierten Benzol- und Biphenyl-Derivaten Phenole^[2]. 1-Naphthol ist der Hauptmetabolit der Umsetzung von Naphthalin durch eine Blaualge (*Cyanobacterium*)^[3].

Die Phenole könnten durch enzymatische oder spontane Dehydratisierung der *cis*-Cyclohexadienole (3) oder durch Umlagerung oder Hydratisierung von Arenoxiden (Oxiranen) (6) nach Angriff von Monooxygenasen entstanden sein.



Als Hinweis auf (6) als Vorstufe wird die Substituenten-Wanderung (NIH-Verschiebung) in einem Cyclohexadienon (7) angesehen^[4]. Diese NIH-Verschiebung wurde für die bakterielle Bildung von Chlorphenol- aus Chlorbenzol-Derivaten nachgewiesen^[2a]. Die Hydroxylierung von Chlorphenolen zu Chlorbrenzcatechinen wurde für *Pseudomonas sp.* beschrieben^[2c, 5].

Mit drei *Pseudomonas*-Spezies (siehe Experimentelles) erhielten wir nach 100 h Inkubation bei 30°C folgende Ergebnisse: Aus 1,2-Dichlorbenzol werden 2,3-, 3,4- und 2,6-Dichlorphenol gebildet; Chlorphenol kann nicht nachgewiesen werden. Aus 1,3,5-Trichlorbenzol entsteht nur 2,4,6-Trichlorphenol, ebenso bei Inkubation mit einer über Benzol als C-Quelle selektierten Bodenmischkultur. Auch die Inkubation mit Rattenleber-Mikrosomen im pH-7,6-Puffer unter Zusatz von NADPH ergibt unter aeroben Bedingungen das gleiche Produkt. Dichlorphenoole sind in keinem Fall entstanden. Im Kulturmedium aus Benzol läßt

[*] Prof. Dr. K. Ballschmiter, C. Scholz
Abteilung Analytische Chemie der Universität
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

[**] Mikrobieller Abbau von chlorierten Arenen, 7. Mitteilung. – 6. Mitteilung: [2c].