

- [91] Zu Abbaureaktionen von Thiabenzolederivaten mit Sauerstoff vgl. [66a, e] und M. Hori, H. Kataoka, H. Shimizu, S. Ohno, K. Narita, *Tetrahedron Lett.* 1978, 251.
[92] L. Weber, R. Boese, *Chem. Ber.* 116 (1983) 197.
[93] L. Weber, D. Vehreschild-Yzermann, C. Krüger, G. Wolmershäuser, *Z.*

- Naturforsch. B* 36 (1981) 198.
[94] L. Weber, R. Boese, *Chem. Ber.* 116 (1983) 514.
[95] a) G. Kresze, M. Rössert, *Angew. Chem.* 90 (1978) 61; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 64; b) A. Schwöbel, M. A. Pérez, M. Rössert, G. Kresze, *Liebigs Ann. Chem.* 1982, 723.

ZUSCHRIFTEN

Autoren, die einen Beitrag in der Rubrik „Zuschriften“ veröffentlichen wollen, werden gebeten, sich bei der Abfassung ihres Manuskriptes an die Richtlinien zu halten, die am Anfang eines jeden Heftes nach dem Inhaltsverzeichnis wiedergegeben sind.

1,2-Cyclohexadien**

Von Curt Wentrup*, Gerhard Gross, André Maquestiau und Robert Flammang

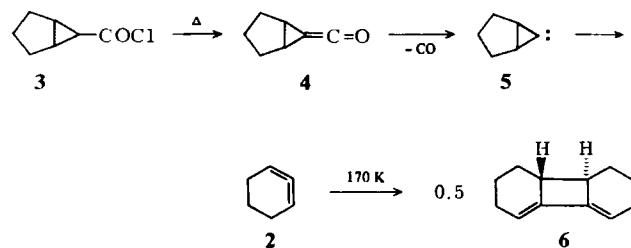
Die Struktur von 1,2-Cyclohexadien war Gegenstand kontroverser Diskussionen. Berechnungen und Experimente haben einen planaren zwitterionischen oder diradikalischen Grundzustand **1** nahegelegt^[1]. Durch elegante Absangsexperimente ließ sich jedoch zeigen, daß die Spezies in Lösung bei Raumtemperatur chiral ist, aber bei 80 °C die optische Aktivität verliert^[2]. Demnach ist die abgefangene Spezies das nicht-planare Allen **2**, das sich bei 80 °C entweder in einem Gleichgewicht mit der planaren Form **1** befindet oder über einen planaren Übergangszustand racemisiert.



* bedeutet \oplus/\ominus oder \ominus

Wir berichten nun über die direkte spektroskopische Beobachtung von **2**, aus der hervorgeht, daß der Grundzustand von 1,2-Cyclohexadien ein Allen ist. Vakuumpyrolyse von Bicyclo[3.1.0]hexan-6-carbonsäurechlorid **3** bei 800 °C/10⁻⁴ Torr ergibt zunächst das Keten **4** ($\nu = 2126 \text{ cm}^{-1}$), das schnell CO abspaltet und dabei vermutlich das Carben **5** bildet. Aus **5** entsteht unter Ringöffnung das Al-

len **2**; es wurde auf einem KBr-Fenster kondensiert und durch die scharfe und starke Absorption bei 1886 cm^{-1} charakterisiert, die zwischen 11 K (Ar-Matrix) und 170 K (unverdünnt) auftritt. Die Absorption verschwindet bei 170 K. Gleichzeitig bildet sich das Dimer **6**, das schon früher bei einer anderen Herstellung von **5** in Lösung isoliert worden war^[3]. **6** wurde durch präparative Gaschromatographie isoliert und durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert.



Zusätzlich wurde **3** in einem Reaktor pyrolysiert, der direkt mit der Ionquelle eines Varian-MAT-311A-Massen-spekrometers verbunden war. Das CID-MIKE-Massen-spektrum zeigte die Entstehung eines Ions (m/z 80), dessen Intensität mit wachsender Temperatur zunahm. Gleichzeitig nahm die Intensität der Ionen des Ausgangsmaterials **3** ab.

Die analoge Bildung von Allen aus Cyclopropancarbon-säurechlorid wurde von uns IR- und massenspektrosko-pisch und früher von anderen Autoren photoelektronenspektrisch^[4] nachgewiesen; dies kann als Bestäti-gung des Reaktionswegs **3** → **2** angesehen werden.

Die Allen-Absorption von **2** bei 1886 cm^{-1} weist dieses Molekül als ein Grundzustandsallen aus. Die Ringspan-nung und die unvermeidliche Abweichung von der Linearität verschieben die Absorption der normalen Allen-C=C-Streckschwingung um etwa 70 cm^{-1} . Diese Folgerung wird auch durch neue ab-initio-Rechnungen gestützt^[5].

Eingegangen am 22. Februar 1983 [Z 283]

CAS-Registry-Nummern:
2: 14847-23-5 / **3:** 85763-23-1 / **4:** 85763-24-2 / **6:** 28229-15-4.

- [1] P. W. Dillon, G. R. Underwood, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 779; ältere Experimentalarbeit: G. Wittig, P. Fritze, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 711 (1968) 82.
[2] M. Balci, W. M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7607.
[3] W. R. Moore, W. R. Moser, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 5469.
[4] H. Bock, T. Hirabayashi, S. Mohmand, *Chem. Ber.* 114 (1981) 2595.
[5] M. W. Schmidt, R. O. Angus, Jr., R. P. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6838.

[*] Prof. Dr. C. Wentrup, G. Gross
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg
Prof. Dr. A. Maquestiau, Dr. R. Flammang
Laboratoire de Chimie Organique, Université d'Etat
B-7000 Mons (Belgien)
[**] Teilweise vorgetragen bei der Chemiedozententagung in Kaiserslautern,
22.-26. März 1982. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungs-gemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.