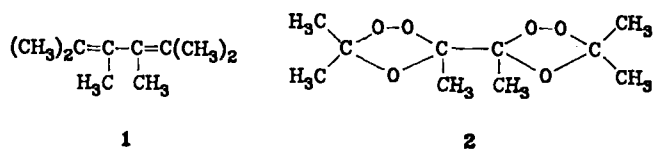
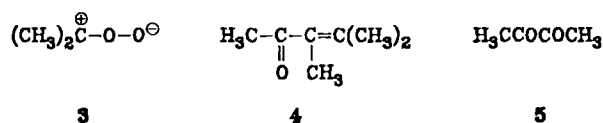


daß tetrasubstituierte Olefine normalerweise keine Ozonide liefern^[1]. Vor kurzem haben wir nun gefunden, daß auf Polyethylen auch solche Olefine Ozonide bilden, bei denen andere Methoden versagen^[4].



Die Ozonolyse von 1 auf Polyethylenpulver bei -75°C und anschließende chromatographische Trennung des Rohproduktes (wassergekühlte Säule $3 \times 62\text{ cm}$, 200 g Kieselgel; *n*-Pentan/Diethylether 20:1, ca. 14 mL/min) ergab in ca. 43% Ausbeute ein Gemisch von zwei Diozoniden der Struktur 2, bei denen es sich vermutlich um das *meso*- und das *rac*-Isomer handelt. Diese konnten durch HPLC (Säule $3.2 \times 12\text{ cm}$, Lichrosorb Si 60, Korngröße 5 μm ; *n*-Pentan/Diethylether 20:1, ca. 7.5 mL/min) getrennt, jedoch noch nicht stereochemisch zugeordnet werden. Jedes der Isomere ergab einen positiven Peroxidtest, korrekte Werte bei der Elementaranalyse, ein $(M+1)^{\oplus}$ -Ion bei m/z 235 bei der CI/MS-Analyse, zwei Quartetts ($\delta=1.30, 1.43$ ($J=0.64\text{ Hz}$) bzw. $\delta=1.30, 1.40$ ($J=0.61\text{ Hz}$)) sowie ein Singulett (jeweils $\delta=1.52$) im Intensitätsverhältnis 1:1:1 im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (C_6D_6 , TMS), drei Quartetts ($\delta=20.16, 23.12, 24.94$ bzw. $\delta=20.13, 23.41, 24.93$) und zwei Singulets ($\delta=108.98, 109.60$ bzw. $108.88, 109.76$) im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , TMS) und keine Carbonylabsorption im IR-Spektrum. Die beiden Ozonide unterscheiden sich deutlich in den Schmelzpunkten (51°C und $< -60^{\circ}\text{C}$). Bei -20°C sind beide Ozonide monatelang stabil; bei Raumtemperatur beginnt dagegen nach einigen Stunden Zersetzung. Die Reduktion eines Gemisches der beiden Isomere 2 mit LiAlH_4 ergab *meso*- und *rac*-2,3-Butandiol sowie 2-Propanol; mit Triphenylphosphan reagiert 2 zu einem Gemisch aus Aceton, Biacetyl 5 und Essigsäureanhydrid.



Es ist bekannt, daß 1 von Ozon zu 3, 4 und 5 gespalten wird^[2,5]. In Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß Carbonyloxide mit nicht-aktivierten Ketonen keine Cycloadditionen eingehen^[3], reagiert das Carbonyloxid 3 in Pentan mit sich selbst zu Di-, Tri- und Oligomeren^[2]. Bei der Ozonolyse von 1 auf Polyethylen bleiben dagegen die Primärfragmente 3, 4 und 5 offenbar an der Stelle ihrer Entstehung fixiert, so daß 3 nicht mit sich selbst reagieren kann und damit indirekt zur Cycloaddition mit den Keto-gruppen in 4 und/oder 5 gezwungen wird.

Eingegangen am 25. September 1985 [Z 1469]

[1] K. Griesbaum, H. Keul, G. Zwick, unveröffentlicht.

[2] K. Griesbaum, G. Zwick, *Chem. Ber.* 118 (1985) 3041.

[3] P. S. Bailey: *Ozonation in Organic Chemistry*, Vol. 1, Academic Press, New York 1978, S. 25 ff.

[4] K. Griesbaum, W. Volpp, R. Greinert, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5309.

[5] K. Griesbaum, G. Zwick, *Chem. Ber.*, im Druck.

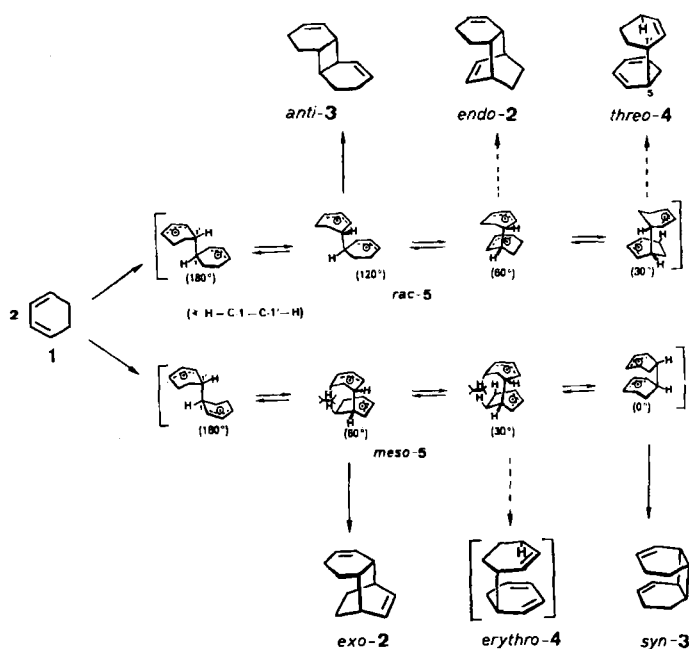
Mechanismus der thermischen

1,3-Cyclohexadien-Dimerisierung:

Eine nicht-konzertierte Diels-Alder-Reaktion zum *exo*-[4 + 2]-Addukt sowie eine neuartige [6 + 4]-En-Reaktion**

Von Frank-Gerrit Klärner*, Barbara M. J. Dogan, Otto Ermer, William von E. Doering und Martin P. Cohen

Bei der thermischen Dimerisierung von 1,3-Cyclohexadien 1 wurde eine neuartige stereospezifische [6 + 4]-En-Reaktion beobachtet, die mit [2 + 2]- und den schon bekannten [4 + 2]-Cycloadditionen^[1] konkurriert. Das Studium der Druckabhängigkeit (bis 7 kbar) ergab relativ große Unterschiede in den Aktivierungsvolumina, die unter anderem mit einer nicht-konzertierten Diels-Alder-Dimerisierung zum *exo*-Addukt erklärbar sind.



Schema 1.

Oberhalb 150°C dimerisiert 1 zu den [4 + 2]-Diels-Alder-Addukten *endo*- und *exo*-2^[1]. Unterhalb 150°C entstehen daneben noch die [2 + 2]-Cycloaddukte *syn*- und *anti*-3 sowie ein weiteres, noch unbekanntes Dimer (bei 110°C im Verhältnis 74.3:11.4:4.1:2.5:7.7). Das Produktgemisch läßt sich gaschromatographisch trennen, und *endo*- und *exo*-2 sowie *syn*- und *anti*-3 können durch Vergleich mit authentischen, auf unabhängigem Weg dargestellten Proben^[2] identifiziert werden. Beim bisher unbekannten Dimer handelt es sich – wie die Spektren und der Abbau zu 3-Vinylcyclohexen (via Diels-Alder-Addition mit Acetylenedicarbonsäuredimethylester und anschließende Alder-Rickert-Spaltung) ergaben – um ein Isomer von 5-(2-Cyclohexenyl)-1,3-cyclohexadien 4^[3]. Eine Klärung der Stereochemie an C-5 und C-1' erbrachte die Kristallstruktur-

* Prof. Dr. F.-G. Klärner, Dr. B. M. J. Dogan, Priv.-Doz. Dr. O. Ermer
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Prof. Dr. W. von E. Doering, Dr. M. P. Cohen
Department of Chemistry, Harvard University
Cambridge MA 02138 (USA)

** Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, dem Fonds der Chemischen Industrie und der National Science Foundation (USA) gefördert.

analyse des Diels-Alder-Adduktes **6** (Abb. 1), das aus dem flüssigen Dimer **4** mit *N*-Phenylmaleinimid dargestellt wurde^[4]; danach hat **4** *threo*-Konfiguration, und es ist formal das Resultat einer zur konventionellen [4 + 2]-En-Reaktion vinylogen [6 + 4]-En-Reaktion.

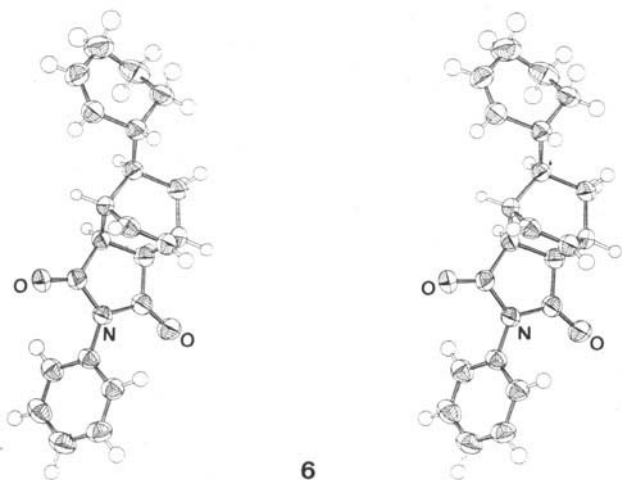


Abb. 1. Stereobild der Struktur von **6** im Kristall (mit Schwingungsellipsoiden (50%) für die Schweratome); isotrope Temperaturfaktoren der H-Atome um gemeinsamen Faktor verkleinert.

Wir haben die Druck- und Temperaturabhängigkeit der 1,3-Cyclohexadien-Dimerisierung bei 70.5°C im Bereich von 1–7000 bar und bei 70–150°C unter Normaldruck untersucht. Als Vorbild für den Versuch, über die Druckabhängigkeit Einblick in komplexe Prozesse mit mehreren Reaktionskanälen zu gewinnen, diente uns die wegweisende Arbeit von *Stewart*^[5] über die Dimerisierung von Chloropren. Unsere Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Alle Dimere sind bei 70°C bis zu 3000 bar sowie bei 110°C und Normaldruck stabil. Dies drückt sich auch darin aus, daß die Produktverhältnisse von den Reaktionszeiten unabhängig sind. Bei 70°C und 7000 bar reagiert *threo*-**4** langsam zu gaschromatographisch nicht er-

faßbaren, höhermolekularen Verbindungen (Umsatz: 33% nach 74 h). Unter Normaldruck disproportioniert *threo*-**4** erst bei höheren Temperaturen in Benzol und Cyclohexen (5% nach 22 h bei 161°C) – vermutlich in einer Retro-[4 + 2]-En-Reaktion. Bei 118.8 und 151.5°C finden langsam die bekannten^[2] Umlagerungen von *syn*- und *anti*-**3** in *exo*- bzw. *endo*-**2** statt. Die Produktverhältnisse wurden jeweils auf die Reaktionszeit $t=0$ extrapoliert.

Die fünf Produkte der Cyclohexadien-Dimerisierung können in zwei stereochemische Klassen eingeteilt werden (Schema 1): Die Dimere *endo*-**2**, *anti*-**3** und *threo*-**4** leiten sich formal vom Diradikal *rac*-**5** ab, *exo*-**2** und *syn*-**3** hingegen von *meso*-**5** (*erythro*-**4** wird nicht beobachtet).

Die [2 + 2]-Cycloaddukte *anti*- und *syn*-**3** werden sicherlich zweistufig über die Diradikale *rac*- und *meso*-**5** gebildet. Für die Entstehung der übrigen Dimere sind neben den in Schema 1 angedeuteten zweistufigen Wegen auch konzertierte [4 + 2]-Cycloadditions- bzw. [6 + 4]-En-Prozesse in Betracht zu ziehen. Die Unterscheidung zwischen den verschiedenen Mechanismen ermöglicht ein Vergleich der Aktivierungsvolumina der Bildung derjenigen Dimere, die jeweils aus demselben Diradikal entstehen können. Die Aktivierungsvolumina der Reaktion zu *exo*-**2** und *syn*-**3** sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Dieses Ergebnis legt für beide Produkte einen ähnlichen Bildungsmechanismus nahe. Unter der Annahme, daß *syn*-**3** einem zweistufigen Prozeß entstammt, ist demnach *exo*-**2** das Produkt einer nicht-konzertierten Diels-Alder-Reaktion^[6]. Die gegenüber dem Aktivierungsvolumen der Reaktion zu *anti*-**3** um 10 und 14 cm³/mol negativeren Aktivierungsvolumina der Reaktionen zu *endo*-**2** bzw. *threo*-**4** zeigen, daß deren Übergangszustände bedeutend kompakter sind. Diese drei Addukte haben demnach keine gemeinsame Zwischenstufe, so daß *endo*-**2** (stets das Hauptprodukt der Diels-Alder-Reaktion) und *threo*-**4** wahrscheinlich in konzertierter Reaktion gebildet werden.

Für die [6 + 4]-En-Reaktion zu *threo*-**4** gibt es keinen Präzedenzfall^[7]. Zur Absicherung des Mechanismus haben wir daher den kinetischen Isotopeneffekt der Dimerisierung von 5,5,6,6-Tetradeuterio-1,3-cyclohexadien gemessen, das nach einer Vorschrift für **1**^[8] aus Tetradeuterioethylen und 1,2,3,4-Tetrachlor-5,5-dimethoxy-1,3-cyclopentadien dargestellt wurde. Der primäre Isotopeneffekt k_H/k_D ist mit 2.42 (Tabelle 1) ähnlich groß wie bei der normalen [4 + 2]-En-Reaktion^[9].

Tabelle 1. Druck- und Temperaturabhängigkeit der Dimerisierung von **1** und [5,5,6,6-D₄]-**1**.

<i>T</i> [°C]	<i>p</i> [bar]	Geschwindigkeitskonstanten $k_{i,1} \cdot 10^9$ [L · mol ⁻¹ · s ⁻¹] [a]				
		<i>i</i> : <i>endo</i> - 2	<i>exo</i> - 2	<i>syn</i> - 3	<i>anti</i> - 3	<i>threo</i> - 4
70.5 [b]	1	1.19	0.141	0.0472	0.0261	0.151
	3000	15.0	1.02	0.327	0.134	2.71
	7000	129.	5.35	1.34	0.502	31.5
118.8	1	71.8 [c]	11.2	4.06	2.32	7.25
		75.1 [d]	10.9	3.92	2.30	3.54
151.5 [b]	1	658.	120.	40.1	31.9	62.0
		ΔV^\ddagger [cm ³ /mol] [e]	-28	-22	-18	-32
70.5		$\Delta\Delta V^\ddagger$ [cm ³ /mol]	-10	-4	(0)	-14
		k_H/k_D [d]	0.95	1.03	1.01	2.42
118.8		E_A [kcal/mol] [f]	22.6	24.2	25.3	21.5
		lg <i>A</i>	5.46	5.51	5.52	3.87

[a] Die spezifischen Geschwindigkeitskonstanten wurden aus der Zeitabhängigkeit (mindestens vier Zeiten) der gaschromatographisch ermittelten Produktkonzentrationen (70m-Glaskapillarsäule (Siliconöl) OV 101), 120°C, Dodecan als innerer Standard) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet. Standardabweichungen < 2.5%. [b] [1]₀ = 1.73 mol/L. [c] [1]₀ = 1.33 mol/L. [d] [5,5,6,6-D₄]-**1**₀ = 1.33 mol/L; die kinetischen Isotopeneffekte k_H/k_D sind für die aus dem MS- und ²H-NMR-Spektrum [3] von 5,5,6,6-D₄-**1** ermittelten Deuteriumverteilung korrigiert: $k_H = k_{H(\text{exp})}/4$; $k_D = (k_{D(\text{exp})} - 0.513 k_H)/3.487$. [e] ΔV^\ddagger und $\Delta\Delta V^\ddagger$ wurden aus der Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten ($k_{p,1} = k_{i,1}$) bzw. der aus den GC-Analysen unmittelbar erhältlichen Produktverhältnissen (bezogen auf *anti*-**3**: $k_{p,1} \equiv p_1/p_{\text{anti-3}}$) mit Hilfe von $k_{p,1} = a_1 + b_1 p + c_1 p^2$; $\Delta V^\ddagger_{i,1}$ bzw. $\Delta\Delta V^\ddagger_{i,1} = -b_1 RT$ bei 70.5°C berechnet; Fehler von $\Delta\Delta V^\ddagger_{i,1} < 1$ cm³/mol. [f] Die Arrhenius-Parameter wurden aus der Temperaturabhängigkeit von $k_{i,1}$ bei 1 bar nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet (Standardabweichungen von $E_A < 0.5$ kcal/mol).

Die aus der Druckabhängigkeit gewonnenen Erkenntnisse sind im Einklang mit den aus der Temperaturabhängigkeit erhaltenen Aktivierungsenergien. Diese sind für die Bildung von *exo-2* und *syn-3* praktisch gleich groß, während sie für die Bildung von *endo-2* und *threo-4* kleiner sind als für die von *anti-3* (Tabelle 1). Die kleineren Aktivierungsbarrieren können als Ausdruck einer geringen Resonanzstabilisierung (≤ 2.7 bzw. 3.8 kcal/mol) des Übergangszustands der konzertierten Prozesse gewertet werden. Die geringen Unterschiede in den Aktivierungsenergien machen aber deutlich, daß die Übergangszustände der „konzertierten“ Reaktionen energetisch nur wenig günstiger als die der diradikalischen sind. Die bei einer konzertierten Annäherung für *exo-* und *endo-2* auftretenden, im Schema 1 nur für die Diradikal-Zwischenstufen angedeuteten sterischen und sekundären elektronischen Effekte dürften den Wechsel im Mechanismus von der *endo-* zur *exo*-Diels-Alder-Reaktion bewirken.

Die Struktur des Übergangszustands der $[6+4]$ -En-Reaktion zum *threo-* und *erythro*-Produkt ist vergleichbar mit der der Sessel- bzw. Boot-Cope-Umlagerung von 1,5-Hexadien^[10]. Für das Ausbleiben von *erythro-4* könnten daher ähnliche Faktoren wie bei der Boot-Cope-Umlagerung maßgeblich sein.

Eingegangen am 26. September 1985 [Z 1473]

- [1] F. Hofmann, P. Damm, *Mitt. Schlesischen Kohlenforschungsinst. Kaiser-Wilhelm-Ges.* 2 (1925) 97 (*Chem. Zentralbl.* 1926 I, 2342); K. Alder, G. Stein, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 496 (1932) 197; G. R. de Maré, G. Huybrechts, M. Toth, P. Goldfinger, *Trans. Farad. Soc.* 67 (1971) 1397.
- [2] Durch sensibilisierte Photolyse von 1 wurde ein gaschromatographisch trennbares Gemisch von *exo-2*, *syn-* und *anti-3* hergestellt. D. Valentine, N. J. Turro, Jr., G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 5202; G. O. Schenck, S.-P. Mannsfeld, G. Schomburg, C. H. Krauch, *Z. Naturforsch. B* 19 (1964) 18; Y. L. Bahyrel, D. J. MacGregor, T. L. Penner, G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 637.
- [3] Experimentelle Details finden sich in den Dissertationen von M. P. Cohen ("The Crossed Diels-Alder-Reaction: A Mechanistic Inquiry"), Harvard University 1982, sowie von B. M. J. Dogan ("Organische Reaktionen unter hohem Druck; der Druckeffekt auf Konkurrenzreaktionen"), Universität Bochum 1984.
- [4] Monokline Kristalle (aus Toluol); $F_p = 162-163^\circ\text{C}$; Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 6.222(5)$, $b = 14.878(22)$, $c = 18.555(23)$ Å, $\beta = 96.51(8)^\circ$; Intensitätsmessungen bei Raumtemperatur auf einem Vierkreis-Diffraktometer; Strukturlösung mit direkten Methoden; Verfeinerung unter Ein-schluß der 2461 Reflexe mit $|F_o| > 3\sigma(F_o)$; $R = 0.051$, $R_w = 0.044$; alle kristallographischen Rechnungen mit dem Programmsystem SHELX76. Wir danken Dr. W. Gebert, Bochum, für die Intensitätsmessungen. Die beobachtete Molekülstruktur weist keine ungewöhnlichen Merkmale auf. Der Cyclohexenring hat die übliche Halbsesselkonformation mit näherungsweise C_2 -Symmetrie; seine entsprechend gemittelten Torsionswinkel von 2.6 , 13.1 , -44.7 und 62.7° (Sequenz beginnend mit der Doppelbindung; Standardabweichungen ca. 0.3°) ähneln experimentellen und berechneten Werten für gasförmiges Cyclohexen (Elektronenbeugung, Kraftfeldrechnungen). Weitere Einzelheiten der Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51710, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] C. A. Stewart, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 4815; 94 (1972) 635.
- [6] Beispiele für andere, nicht-konzertierte Diels-Alder-Reaktionen: V. Mark, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 3179, 3181; G. Huybrechts, B. van Mele, *Int. J. Chem. Kinet.* 10 (1978) 1183. Übersicht: J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* 92 (1980) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 779.
- [7] Bei der Thermolyse von *anti*-[4+4]-Dicyclopentadien wird ein zu *threo-4* analoges Dimer gefunden, das allerdings das Produkt eines diradikalischen Prozesses ist. W. Grimme, L. Schumachers, W. R. Roth, R. Breuckmann, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3197.
- [8] P. G. Gassman, J. L. Marshall, *Org. Synth. Coll. Vol.* V (1973) 91, 424.
- [9] Übersicht: W. R. Dolbier, Jr. in E. Buncl, C. C. Lee (Hrsg.): *Isotopes in Organic Chemistry. Vol. 1* („Isotopes in Molecular Rearrangements"), Elsevier, Amsterdam 1975, S. 51 ff.
- [10] M. J. Goldstein, M. S. Benzon, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 7147, zit. Lit.

Periodische Potentialflächen in Kristallstrukturen

Von Reinhard Nesper und Hans-Georg von Schnering*
In memoriam Wilhelm Klemm

Anfang 1984 haben wir mit der Berechnung periodischer Potentialflächen – PEPS (Periodic Equi-Potential Surfaces) – begonnen^[1]; jetzt haben wir ein Rechenprogramm entwickelt, das erstmals die gemeinsame Darstellung von Kristallstrukturen oder strukturellen Details und berechneten PEPS gestattet^[2]. Andersson et al. haben in den vergangenen beiden Jahren mehrfach über Beziehungen zwischen periodischen Minimalflächen – PMS (Periodic Minimal Surfaces) – und Kristallstrukturen berichtet^[3-5]. Solche Minimalflächen sind dadurch charakterisiert, daß sie in einem vorgegebenen Rahmen (Randbedingungen) an jedem Punkt der Fläche die mittlere Krümmung $\bar{H} = 0$ aufweisen; eine dieser Minimalflächen hat den kleinsten Flächeninhalt. Minimalflächen sind Gebilde von außerordentlicher Harmonie, die jedem aus dem Spiel mit Seifenblasen bekannt sind. Sie können begrenzt oder auch periodisch fortsetzbar sein, also Translationssymmetrie aufweisen; sie können frei von Intersektionen sein oder auch nicht. Die bisher bekannten PMS^[6] lassen noch keine einfache und vollständige Zuordnung zur Symmetrie der den 3D-Raum charakterisierenden 230 Raumgruppen zu, und sie sind auch nur schwierig über die Beziehungen von Weierstraß^[7] oder andere numerische Approximationen zu erhalten^[8]. Man kann aber zeigen, daß für bestimmte Raumgruppen keine PMS existieren^[2]. Bei aller Faszination, die von der Idee der Raumteilung durch PMS und deren Krümmungseigenschaften ausgeht, fehlte bisher doch ein unmittelbarer Bezug zu physikalischen Eigenschaften. Dieser wird nun durch die PEPS hergestellt.

Wir haben PEPS von Coulomb-Feldern einfacher Punktladungen in den verschiedenen Raumgruppensymmetrien untersucht und dabei festgestellt, daß insbesondere die Nullpotentialflächen („POPS“) den zugehörigen PMS gleicher Symmetrie topologisch sehr ähnlich sind (Abb. 1a: POPS für „CsCl“ (Symmetrie $Im\bar{3}m$); entspricht der Schwarzschen P-Fläche). Insbesondere dann, wenn die beiden Teilstrukturen kommutativ sind (hier Cs- und Cl-Partialstruktur), teilen die POPS den Raum in zwei gleiche Hälften und sind invariant gegen Vertauschung der Partialstrukturen. Sie sind dann auch topologisch eng verwandt mit interpenetrierenden Kugelpackungen entsprechender Symmetrie^[9,10]. Generell sind nicht die PEPS den bekannten PMS ähnlich, wie kürzlich vermutet wurde^[11], sondern die POPS, da nur diese denselben topologischen Invarianten unterliegen wie die PMS. Für die POPS gilt zwar auch nicht, daß die mittlere Krümmung notwendigerweise verschwindet ($H = 0$), jedoch folgt aus der Vertauschbarkeit von (+) und (–) für kommutative Teilstrukturen, daß die gesamte mittlere Krümmung verschwindet ($\bar{H} = 0$).

Die erstaunliche Konsequenz, mit der die Natur ganz offensichtlich die Topologie von POPS und PMS benutzt, sei an einigen Beispielen demonstriert:

1) Im Superionenleiter AgI liegen die experimentell bestimmten, bevorzugten Positionen und Wege von $\text{Ag}^{+ [12]}$ exakt auf der zugehörigen POPS mit der Symmetrie $Im\bar{3}m$ (Abb. 1, oben links). Bevorzugt werden die Positionen mit niedrigen Feldgradienten senkrecht zur POPS. Dagegen werden die freien Räume im Zentrum der Würfelflächen nicht benutzt (Abb. 1, oben rechts). Die Wanderung der

* Prof. Dr. H. G. von Schnering, Dr. R. Nesper
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80