

Isolierung und Energiemulde des 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexadiyl-Diradikals

Wolfgang R. Roth*, Manfred Biermann, Gerhard Erker und Klaus Jelich

Abteilung für Chemie der Universität Bochum,
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1, und

Wolfgang Gerhartz und Helmut Görner

Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Stiftstr. 34–36, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

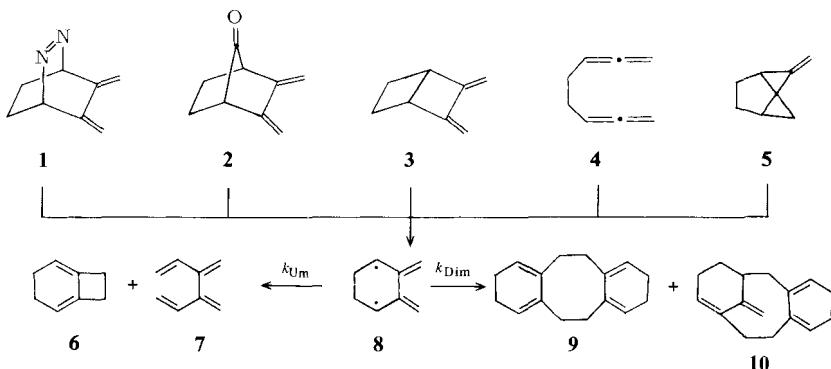
Ein gegangen am 23. Februar 1979

Die Bestrahlung von 5,6-Dimethylen-2,3-diazabicyclo[2.2.2]oct-2-en (**1**) sowie 2,3-Dimethylen-bicyclo[2.2.1]octan-7-on (**2**) in einer Argon-Matrix liefert das 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexadiyl-Diradikal (**8**), das durch sein UV- sowie sein IR-Spektrum charakterisiert wurde. Aus der Zerfallsgeschwindigkeit von **1**, der durch Blitzlichtphotolyse von **1** ermittelten Dimerisierungsgeschwindigkeit von **8** und dem Verhältnis der sich von **8** ableitenden monomeren und dimeren Produkten wird für **8** eine Energiemulde von $23.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ bestimmt.

Isolation and Energy Well of the 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexadiyl Diradical

Irradiation of both 5,6-dimethylene-2,3-diazabicyclo[2.2.2]oct-2-ene (**1**) and 2,3-dimethylene-bicyclo[2.2.1]octan-7-one (**2**) matrix isolated in argon yields the 2,3-dimethylene-1,4-cyclohexadiyl diradical (**8**), which was characterized by its UV and IR spectra. From the decomposition rate of **1**, the dimerisation rate of **8**, determined by flash photolysis of **1**, and the product ratio of the monomeric and dimeric products obtained from **8**, the energy well of **8** has been determined to be $23.8 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Das 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexadiyl-Diradikal (**8**) war beim Zerfall des 5,6-Dimethylen-2,3-diazabicyclo[2.2.2]oct-2-ens (**1**)¹⁾, des 2,3-Dimethylenbicyclo[2.2.1]octan-7-ons (**2**)²⁾ sowie der Kohlenwasserstoffe **3**–**5**³⁾ als Intermediärprodukt wahrscheinlich gemacht worden. In der Gasphase lagert sich **8** in **6** und **7** um, während in Lösung hauptsächlich die Dimeren **9** und **10** gebildet werden.



Die vorliegende Arbeit beschreibt die Isolierung und spektroskopische Charakterisierung des Diradikals **8**, die Kinetik seiner Umlagerung zu **6** und **7** sowie seiner Dimerisierung zu **9** und **10**.

1. Isolierung und spektroskopische Charakterisierung von **8**

Wird die Diazaverbindung **1** in einer Argon-Matrix bei 10 K mit der 350-nm-Lampe eines Srinivasan-Reaktors bestrahlt, so nimmt die Konzentration des Substrates kontinuierlich ab und es erscheint eine neue, intensiv gelbe Substanz, deren Absorptionsmaximum bei 427 nm liegt (Schulter bei 480 nm) (s. Abb. 1). Unterstellt man einen quantitativen Verlauf dieser Reaktion, so ergibt sich aus der graduellen Abnahme der Bande der Diazaverbindung bei 278 nm ($\epsilon = 2500$) und dem entsprechenden Anstieg der Extinktion der neuen Bande bei 427 nm ein molarer Extinktionskoeffizient von $\epsilon = 2400$ für diese Bande. Das Absorptionsspektrum der neuen Substanz verschwindet, wenn man die Matrix tempert (10 min, 32 K) oder langwellig belichtet ($\lambda > 400$ nm: Philips HPK 125 W + 5 cm H₂O + 0.3 cm WG 400).

Genau das gleiche UV-Spektrum wird auch erhalten, wenn bei der Matrix-Photolyse als Substrat das bicyclische Keton **2** eingesetzt wird.

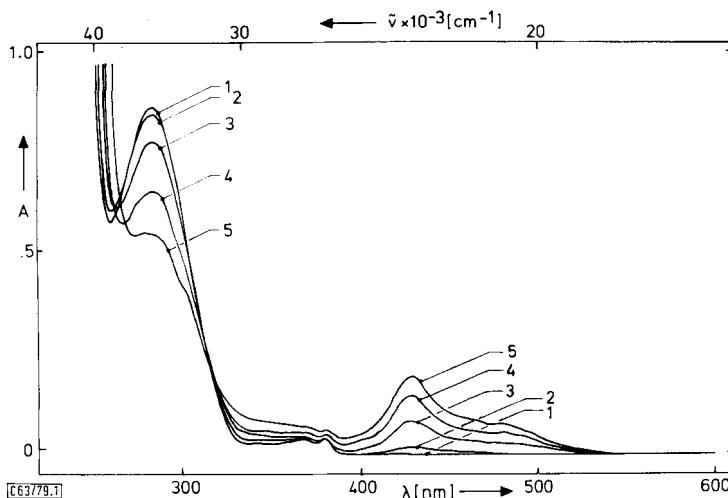


Abb. 1. 1 UV/VIS-Spektrum von 5,6-Dimethylen-2,3-diazabicyclo[2.2.2]oct-2-en (**1**) in einer Argon-Matrix bei 10 K (Aufdampfgeschwindigkeit 9 µm/h – Probe bei 258 K), 2, 3, 4 und 5, jeweils nach 1, 5, 15 bzw. 40 minütiger Bestrahlung mit 350-nm-Licht (Halbwertsbreite 53 nm)

Die Photolyse von **1** (Philips HPK 125 W) wurde auch in einer EPA-Matrix vorgenommen. Wird die Reaktion bei 77 K ausgeführt, so beobachtet man auch jetzt wieder die Bildung einer intensiv gelben Substanz mit den oben angegebenen Absorptionsbanden. Ihre Extinktion geht beim Erweichen der Matrix (103 K) schnell auf den Wert Null zurück.

Durch gleichzeitiges Aufdampfen und Belichten von **1** wurde das in Abb. 2 wiedergegebene Matrix-IR-Spektrum erhalten. Die zur Aufnahme des Spektrums benutzte Probe besaß bei 427 nm eine Extinktion von 1.4. Durch langwelliges Bestrahlen ($\lambda > 400$ nm)

geht die Extinktion bei 427 nm nach 75 min auf 0.15 zurück, und es wird das in Abb. 2 punktiert gezeichnete IR-Spektrum erhalten.

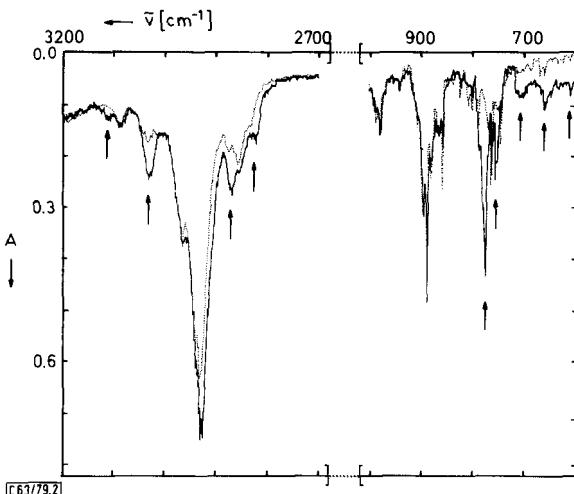
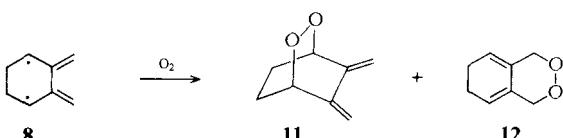


Abb. 2. — IR-Spektrum von 5,6-Dimethylen-2,3-diazabicyclo[2.2.2]oct-2-en (**1**) in Argon bei 10 K nach 15.5 h kontinuierlicher Deposition der Matrix (Argon-Aufdampfgeschwindigkeit 8.2 µm/h, Probe bei 277 K, CsBr-Fenster ca. 30° zur Aufdampfrichtung gedreht) und gleichzeitigem Belichten (Srinivasan-Reaktor, 254-nm-Lampe, alle 15 min jeweils 5 min). Nach 75 min Belichtung (Philips HPK 125 W + 5 cm H₂O + 0.3 cm WG 400). Die verschwindenden Banden sind durch Pfeile gekennzeichnet

Es ist naheliegend, die neue Substanz mit dem Diradikal **8** zu identifizieren. Diese Zuordnung findet eine Stütze durch PPP-Rechnungen von *Hohlneicher, Dick und Kollmar*⁴⁾, die für das planare Tripletts des 2,3-Dimethylen-1,4-butadiyl-Diradikals die langwelligen UV-Übergänge bei 423 und 445 nm (Ohno-Parametrisierung) bzw. 453 und 519 (Mataga-Parametrisierung) finden.

Einen weiteren Hinweis darauf, daß bei der Matrix-Photolyse in der Tat das Diradikal **8** erhalten wurde, ergab die in Lösung ausgeführte Bestrahlung (Philips HPK 125 W) von **1** sowie **2**. Als alleinige Produkte werden hierbei die Dimeren **9** und **10** des Diradikals **8** gebildet. Führt man diese Photolyse in einer Laser-Blitz-Apparatur durch, so läßt sich, ausgehend von **1** sowie **2** durch Punkt für Punkt-Messung die intermediäre Bildung einer Substanz nachweisen, deren UV-Spektrum mit dem bei der Matrix-Photolyse erhaltenen übereinstimmt.



Die Lebensdauer des Intermediärproduktes wird drastisch verkürzt, wenn die Photolyse in einer mit Sauerstoff gesättigten Lösung vorgenommen wird. Die Bildung der Di-

meren wird unter diesen Bedingungen unterdrückt, und man erhält als einziges Produkt ein Gemisch der Peroxide **11** und **12**. Diese Reaktion wird auch dann beobachtet, wenn das Diradikal **8** thermisch generiert wird.

2. Kinetik der Dimerisierung von **8**

Die Beobachtung des Diradikals **8** bei der Laser-Blitz-Photolyse von **1** eröffnet die Möglichkeit, die Aktivierungsparameter der Dimerisierung zu **9** und **10** zu bestimmen.

Die Messungen wurden mit einer Laser-Blitz-Photolyseapparatur⁵⁾ durchgeführt. Um die zeitliche Konzentrationsänderung des durch den Lichtblitz (265 nm) aus **1** freigesetzten Diradikals **8** zu bestimmen, wurde die Extinktionsänderung des langwelligen Absorptionsmaximums (427 nm) verfolgt. Für alle Messungen wurden 1.0×10^{-2} M Lösungen von **1** in n-Hexan verwendet, die durch Argonspülung sorgfältig von Sauerstoff befreit worden waren. Aus den auf dem Transient Digitiser festgehaltenen Abklingkurven wurden mit Hilfe des durch Matrix-Bestrahlung ermittelten Extinktionskoeffizienten ($\varepsilon = 2400$) und der Küvettenlänge (1 cm) die Diradikalkonzentrationen ($C_8(t)$) errechnet. Das Aufrägen von $C_8(t)^{-1}$ gegen die Zeit ergab eine Gerade mit der reziproken Startkonzentration des Diradikals ($C_8(0)^{-1}$) als Ordinatenabschnitt (s. Abb. 3).

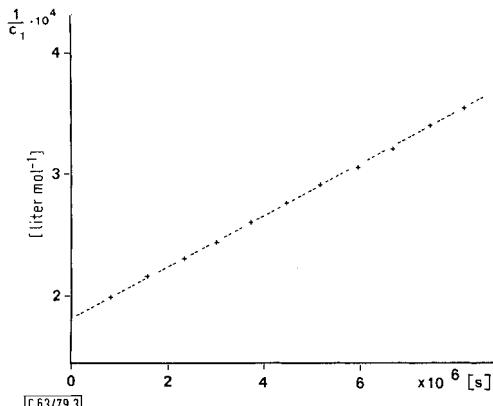


Abb. 3. Reziproke Konzentration des Diradikals **8** in Abhängigkeit von der Zeit bei $T = 222\text{ K}$

Ein solcher Konzentrations-Zeitverlauf lässt sich im Sinne einer Dimerisierung als Ausdruck eines Geschwindigkeitsgesetzes zweiter Ordnung interpretieren, bei dem die Geschwindigkeitskonstante gegeben ist durch⁶⁾:

$$k_{\text{Dim}} = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{C_8(t)} - \frac{1}{C_8(0)} \right] \quad (1)$$

Nach dieser Methode wurden für 12 Temperaturen im Bereich von 180 bis 321 K die in Tab. 1 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten ermittelt. Ihr mittlerer Fehler (kleinstes Fehlerquadrat) beträgt $\pm 1.3\%$.

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten der Dimerisierung von **8** in n-Hexan

T [K]	180	192	200	208	222	228	245	253	265	284	294	321
$k_{\text{Dim}} \times 10^{-10}$ [1 mol ⁻¹ s ⁻¹]	0.773	1.52	1.88	2.65	2.97	3.45	4.72	5.36	7.35	8.21	10.6	15.3

Die Temperaturabhängigkeit der in Tab. 1 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten genügt der Arrhenius-Gleichung (Abb. 4):

$$k_{\text{Dim}} = 4.8 \times 10^{12} \exp[-((2.2 \pm 0.1)\text{kcal})/RT] \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (2)$$

Hieraus ergeben sich die Aktivierungsparameter zu: ΔH^\ddagger (223 K) = 1.8 kcal mol⁻¹, ΔS^\ddagger (223 K) = 2.0 cal K⁻¹ mol⁻¹.

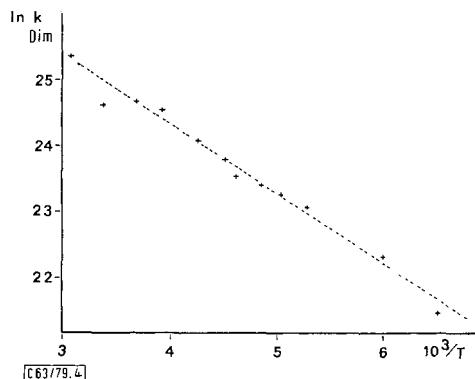


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Dimerisierung des Diradikals **8**

Die niedrige Aktivierungsenergie deutet an, daß die Geschwindigkeit der Dimerenbildung durch die Diffusionsgeschwindigkeit kontrolliert wird, die ihrerseits in erster Näherung gemäß Gl. (3) von der Viskosität des Lösungsmittels abhängt⁷⁾:

$$k_{\text{Diff}} = 8 RT/3 \times 10^3 \eta \quad (3)$$

Tab. 2. Lösungsmittelabhängigkeit der Dimerisierungsgeschwindigkeit bei 280 K

Lösungsmittel	η [cP]	$k_{\text{Diff}} \times 10^{-9}$ [1 mol ⁻¹ s ⁻¹]	$k_{\text{Dim}} \times 10^{-9}$ [1 mol ⁻¹ s ⁻¹]
3-Methylpentan	0.25 ^{a)}	25	130
n-Hexan	0.37 ^{b)}	17	91
Toluol	0.70 ^{b)}	8.9	47
Glycerintriacetat	6.60 ^{a)}	0.84	4.3

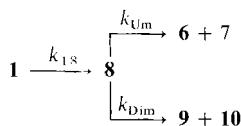
^{a)} Lit.⁸⁾. — ^{b)} Lit.⁹⁾.

Wir haben daher bei 280 K die Dimerisierungsgeschwindigkeit k_{Dim} vergleichend in 3-Methylpentan, n-Hexan, Toluol und Glycerintriacetat ermittelt. Wie Tab. 2 erkennen läßt, stimmen diese Werte in ihrer Größenordnung und relativen Abstufung mit den nach Gl. (3) berechneten Werten für k_{Diff} überein.

Der aus Gl. (2) sich ergebende *A*-Faktor der Dimerisierung des Diradikals **8** sollte mit Vorbehalt betrachtet werden. Dieser Wert hängt kritisch von der Größe des Extinktionskoeffizienten und der daraus für die Auswertung angenommenen Konzentration des Diradikals **8** ab. Im Hinblick auf die Bestimmungsmethode sowie die nicht berücksichtigte Temperaturabhängigkeit dürfte der verwendete Wert nur in bezug auf die Größenordnung signifikant sein. Weiter wurde in Gl. (1) vorausgesetzt, daß Laser- und Meßlicht gleiche Probenvolumina erfüllen. Diese Annahme dürfte jedoch nicht streng zutreffen und führt ebenfalls zu einer Verfälschung des *A*-Faktors.

3. Kinetik der Umlagerung von **8** → **6 + 7**

Die thermische Zersetzung der Diazaverbindung **1** in n-Hexan führt zu einem Gemisch, bestehend aus den Umlagerungsprodukten **6** und **7**¹⁾ sowie den Dimeren **9** und **10**. Diese Dimeren sind unter präparativen Bedingungen der Hauptanteil an den Produkten. Mit steigender Temperatur wird das Produktenverhältnis zunehmend zu Gunsten von **6** und **7** verschoben, mit steigender Substratkonzentration zugunsten der Dimeren **9** und **10**. Diese Beobachtung spricht für eine Reaktionsverzweigung auf der Stufe des Diradikals **8** und erlaubt es, bei bekannter Geschwindigkeit der Dimerenbildung (k_{Dim}), aus dem Verhältnis von monomeren zu dimeren Produkten¹⁰⁾ ($[6 + 7]/[9 + 10]$) die Geschwindigkeit für die Umlagerung **8** → **6 + 7** (k_{Um}) zu bestimmen, falls die Bildungsgeschwindigkeit von **8** bekannt ist. Wie unten gezeigt wird, läßt sich diese Größe, ausgehend von der Diazaverbindung **1**, ermitteln.



Da das Verhältnis der monomeren zu den dimeren Produkten konzentrationsabhängig ist, wurde zur Vereinfachung der Analytik die Produktanalyse erst nach vollständigem Umsatz des Substrates **1** vorgenommen. Die Reaktion wurde in n-Hexan bei einer Startkonzentration von 5.5×10^{-3} mol l⁻¹ an **1** bei neun Temperaturen zwischen 348 und 388 K durchgeführt. Unter diesen Bedingungen verläuft sie einheitlich. Das Konzentrationsverhältnis der Produkte **6**, **7**, **9** und **10** wurde durch HPLC bestimmt. Ergebnisse s. Tab. 3.

Tab. 3. Produktverhältnis bei der Thermolyse von 5.5×10^{-3} M n-Hexan-Lösungen von **1** nach vollständigem Umsatz

T [K]	347.66	354.56	359.26	364.26	369.86	374.36	379.06	383.76	387.76
[6 + 7] { gef.	0.74	0.95	1.16	1.37	1.65	2.00	2.37	2.86	3.48
[9 + 10] { ber.	0.75	0.93	1.16	1.37	1.65	1.99	2.34	2.85	3.45

Tab. 4. Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion **8** → **6 + 7**

T[K]	347.66	354.56	359.26	364.26	369.86	374.36	379.06	383.76	387.76
$k_{\text{Um}} [\text{s}^{-1}]$	14	27	45	72	115	174	260	387	565

Mit den durch die Arrhenius-Gleichungen (2) und (5) gegebenen Geschwindigkeitskonstanten k_{Dim} und k_{18} , sowie geschätzten Werten für k_{Um} wurde in einer Simulationsrechnung der Wert für k_{Um} so lange variiert, bis eine optimale Anpassung an die in Tab. 3 angegebenen Verhältnisse der Umlagerungsprodukte zu den Dimeren erreicht war. In Tab. 4 sind die so ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k_{Um} wiedergegeben. Die mit diesen Werten errechnete Produktverteilung wurde den experimentell bestimmten Werten in Tab. 3 gegenübergestellt.

Die Temperaturabhängigkeit der in Tab. 4 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten k_{Um} genügt der Arrhenius-Gleichung:

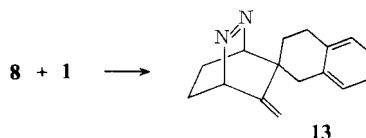
$$k_{\text{Um}} = 3.7 \times 10^{16} \exp[-(24.5 \pm 0.2) \text{ kcal}/RT] \text{ s}^{-1} \quad (4)$$

Hieraus ergeben sich die Aktivierungsparameter ΔH^\ddagger (373 K) = 23.8 kcal mol⁻¹ und ΔS^\ddagger (373 K) = 9.5 cal K⁻¹ mol⁻¹.

Für den aus Gl. (4) resultierenden *A*-Faktor gilt der gleiche Vorbehalt, der auch für den *A*-Faktor der Dimerenbildung geltend gemacht wurde. Über die Geschwindigkeit der Dimerisierung ist auch sein Wert vom angenommenen Extinktionskoeffizienten und der daraus resultierenden Konzentration des Diradikals **8** abhängig.

4. Kinetik der Zerfallsreaktion **1** → **8**

Die Zerfallsgeschwindigkeit der Diazaverbindung **1** wurde in 10⁻² M Dioxanlösung UV-spektroskopisch bestimmt, wobei die Extinktionsänderung der Bande bei 379 nm verfolgt wurde. Für die Auswertung muß berücksichtigt werden, daß nur in sehr verdünnten Lösungen (< 10⁻² M) die Reaktion einheitlich zu den Produkten **6**, **7**, **9** und **10** verläuft. Bei höheren Konzentrationen wird auch die Addition von **8** an das Substrat **1** beobachtet. Das resultierende Produkt **13** besitzt wie das Substrat bei 379 nm eine endliche Absorption, die sich mit der Bande des Substrates überlagert.



Für elf Temperaturen zwischen 353 und 396 K wurden die in Tab. 5 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten bestimmt, wobei die Reaktion unter Heranziehung von jeweils neun bis elf Meßpunkten über mindestens zwei Halbwertszeiten verfolgt wurde.

Tab. 5. Geschwindigkeitskonstanten für den Zerfall von **1**

T [K]	353.67	358.29	362.29	366.79	371.78	376.62	381.21	385.29	388.09	392.26	396.32
$k_{18} \times 10^5 [\text{s}^{-1}]$	1.41	2.36	3.48	6.31	9.82	16.7	28.1	44.6	57.9	89.6	128

Die Temperaturabhängigkeit der in Tab. 5 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten läßt sich befriedigend durch die Arrhenius-Gleichung

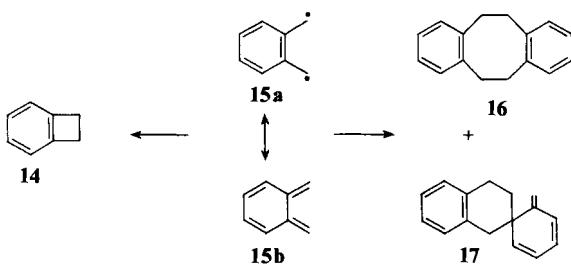
$$k_{18} = 3 \times 10^{13} \exp[-(29.8 \pm 0.3) \text{ kcal}/RT] \text{ s}^{-1} \quad (5)$$

beschreiben. Hieraus ergeben sich für die Aktivierungsparameter: ΔH^\ddagger (373 K) = 29.0 kcal mol⁻¹, ΔS^\ddagger (373 K) = 0.9 cal K⁻¹ mol⁻¹.

5. Diskussion

Die Bestimmung der Aktivierungsschwelle für die Umlagerung des Diradikals steht unter dem Vorbehalt, daß bei der thermischen und photochemischen Zersetzung der Diazaverbindung **1** das gleiche intermediäre Diradikal **8** gebildet wird. Diese Annahme stützt sich auf die in beiden Reaktionen beobachteten gleichen Produkte, wobei bei der Photolyse die Umlagerungsprodukte (**6**, **7**) nur dann auftreten, wenn die Bestrahlung in der Gasphase erfolgt¹¹⁾.

Es ist instruktiv, die Reaktionen des Diradikals **8** mit denen des strukturell verwandten *o*-Chinodimethans (**15**) zu vergleichen, dessen Resonanzstruktur **15a** erkennen läßt, daß auch dieses Molekül einen gewissen Diradikalcharakter besitzt. Auch hier beobachtet man neben der intramolekularen Cyclisierung zum Benzocyclobuten (**14**) die zu **16** und **17** führende Dimerisierung¹²⁾.



Ähnlich wie beim Diradikal **8** kommt der Bildung der Dimeren eine nur sehr kleine Aktivierungsenthalpie zu ($\Delta H^\ddagger = 5.3 \text{ kcal/mol}^{-1}$)¹³⁾. Diese Parallelie deutet an, daß die Diradikale in bezug auf die Dimerisierung sich analog den freien Radikalen verhalten.

Ganz anders ist die Situation bei den intramolekularen Reaktionen. Hier beobachten wir für **8** sowie für **15** beachtliche Energieschwellen. Erwartungsgemäß wird diese Barriere mit zunehmendem Diradikalcharakter kleiner, wobei als anschauliches Maß hierfür der inverse HOMO-LUMO-Abstand gelten kann. Die Abnahme von 28.4 bei **15**¹³⁾ auf 23.8 kcal mol⁻¹ bei **8** ist jedoch, verglichen mit dem sehr beachtlichen Unterschied im Diradikalcharakter¹⁴⁾, bescheiden. Der Grund könnte darin liegen, daß die Ringöffnung sowie Cyclisierung von **8** nur unter weitgehender Preisgabe der Resonanzstabilisierung der beiden Allylradikale möglich ist, was im Extremfall eine Aktivierungsschwelle von $2 \times 12 \text{ kcal mol}^{-1}$ ¹⁶⁾ = 24 kcal mol⁻¹ bedeuten könnte.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken W. R. R., M. B., G. E. und K. J. für die Unterstützung durch Sachmittel.

Experimenteller Teil

1,2-Dihydropthalyltosylat: 17 g LiAlH₄ (0.45 mol) werden in 11 Ether mit einem aufgesetzten Thiele-Pape-Extraktor, dessen Extraktionshülse mit 20 g (0.14 mol) 1,2-Dihydropthalsäure¹⁷⁾ beschickt ist, 24 h unter Rückfluß erhitzt, wobei die Säure langsam in den Reaktionskolben gelangt. Anschließend wird unter Eiskühlung mit 170 ml gesättigter Na₂SO₄-Lösung hydrolysiert. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit 31 Ether und 11 THF gewaschen und das Lösungsmittel nach dem Trocknen abgezogen. Das zurückbleibende farblose, viskose Öl (20 g) wird in 125 ml Pyridin gelöst und im Laufe von 8 h in eine auf 0°C gekühlte Lösung von 175 g *p*-Toluolsulfochlorid (0.93 mol) in 400 ml Pyridin (getrocknet über CaH₂) getropft. Nach der Zugabe wird über Nacht gerührt und anschließend mit 2.51 Eiswasser hydrolysiert. Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert und aus 21 Methanol umkristallisiert. Ausb. 17.5 g (27%) farblose Kristalle, Schmp. 105°C. – IR (KBr): 3060, 2960, 1600, 1460, 1190, 1180, 1170, 950, 840, 820, 700, 670 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.6 (m, 8 H), 5.8 (m, 4 H), 4.1 (m, 4 H), 2.9 (m, 2 H), 2.7 (s, 6 H).

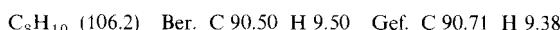
5,6-Dimethylen-2,3-diazabicyclo[2.2.2]oct-2-en (1): Zu einer Suspension von 2.3 g des vorstehenden Ditosylats (2 mmol) in 150 ml Aceton wird bei 0°C bis zur bleibenden Rotfärbung *N*-Phenyltriazolindion¹⁸⁾ (ca. 9 g) gegeben. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird ein farbloses, amorphes Pulver erhalten, das in THF mit Pd/C bis zur Aufnahme von 2.2 mmol H₂ hydriert wird. Die Reaktion wird dann abgebrochen, der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. 4 g des farblosen amorphen Rückstands werden zu einer Lösung von 8 g Kalium-*tert*-butylat (72 mmol) in 200 ml DMSO und 0.9 ml H₂O gegeben und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Die dunkelbraune Reaktionsmischung wird in 400 ml Eiswasser geschüttet. Diese Lösung wird dann in eine wie folgt bereitete CuCl₂-Lösung gegeben: 20 g CuCl₂ (0.12 mol) werden in 800 ml H₂O gelöst, das mit 10 ml konz. Salzsäure angesäuert und mit Natriumacetat auf pH 3 gebracht worden war. Es fällt ein braun-roter Niederschlag aus, der am anderen Morgen abgesaugt und mit Wasser sowie Ether gewaschen wird. 1 g dieses Kupferkomplexes wird in 40 ml H₂O suspendiert und mit 11 Pentan überschichtet. Portionsweise werden dann 5 g festes KOH zugesetzt und kräftig geschüttelt. Nach Trennen der Pentanphase wird der Rückstand in Portionen mit insgesamt 21 Pentan ausgeschüttelt. Die vereinigten Pentanextrakte werden nach dem Trocknen auf 20 ml eingeengt und bei –20°C der Kristallisation überlassen. Nach dem Umkristallisieren aus Pentan werden 0.35 g (85%) farblose Kristalle, Schmp. 40°C, erhalten. – IR (CCl₄): 3085, 2960, 2940, 2870, 1790, 1642, 1620, 1440, 1255, 1150, 895 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 5.6 (s, 2 H), 5.35 (s, 2 H), 5.00 (s, 2 H), 1.5 (m, 4 H). – UV (n-Hexan): λ_{max} (ε) = 278 (2442), 379 nm (94).



Thermolyse von 1

a) *In der Gasphase:* 5 proz. Pentanlösungen von **1** wurden in einem 20-l-Luft-Thermostaten bei Temperaturen zwischen 90 – 160°C erhitzt. Die Eingabe erfolgte durch Einspritzen der Lösung (20 – 200 µl) in das evakuierte System. Die beiden Reaktionsprodukte **6** und **7** wurden gaschromatographisch (2-m-β,β'-Oxydipropionitril-Säule, 70°C, 3/8", 60 ml He/min) getrennt: Retentionszeit **6** = 28 min, **7** = 4.5 min. Das Produktverhältnis von 66:34 (6:7) zeigt keine Abhängigkeit von der Reaktionszeit, der Temperatur oder dem Druck. Für die präparative Darstellung von **6** und **7** wurde die Thermolyse der Pentanlösung von **1** im Injektor eines Gaschromatographen (*T*_{inj} = 300°C) vorgenommen. Aufgrund seines IR- sowie NMR-Spektrums erwies sich **7** als 3,4-Dimethylen-1,5-hexadien¹⁹⁾.

Bicyclo[4.2.0]octa-1,5-dien (6): IR (CCl₄) 3040, 3000, 2960, 2920, 2880, 1490, 1428, 1435, 1412, 950, 695, 690 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 5.1 (m, 2 H), 2.7 (d, 4 H), 2.1 (m, 4 H).



b) In Lösung: 5.5×10^{-3} M Lösungen von **1** in n-Hexan (Uvasol, Merck) wurden mit Phthaläure-di-n-butylester als Standard unter Argon in einem Thermostaten mit einer Temperaturkonstanz besser als 0.1°C auf die in Tab. 3 angegebenen Temperaturen erhitzt. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Widerstandsmeßgerät (Mettler, TM 104 + TM 15). Das Reaktionsgemisch wurde durch HPLC auf einer AgNO_3 -Kieselgelsäule (1:5) mit n-Hexan/Ether (97:3) analysiert. Die vier Reaktionsprodukte **6**, **7**, **9**, **10** sowie der Standard hatten unter den verwendeten Bedingungen (Säule 3.1×250 mm, Pumpgeschwindigkeit 2.1 ml/min) Retentionszeiten von 2.2 (**6**), 1.4 (**7**), 8.0 (**9**), 3.2 (**10**), 15.2 min (Standard). Für die quantitative Bestimmung wurde das Signal des UV-Detektors (Altex, Model 153) mit einem elektronischen Integrator (Minigrator, Spectra Physics) erfaßt und mit Hilfe der bei 253.7 nm (dem Arbeitspunkt des Detektors) bestimmten Extinktionskoeffizienten der Substanzen, $\varepsilon = 3142$ (**6**), 2010 (**7**), 4770 (**9**), 3292 (**10**), 1040 (Standard), die relativen Konzentrationen ermittelt.

Für die präparative Darstellung von **9** und **10** wurden 50 ml 0.1 M Toluollösung von **1** unter Argon 10 h auf 100°C erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand durch präp. DC aufgearbeitet. An SiO_2 (CH_2Cl_2 /Ether/n-Hexan (5:1:1)) wird **13** (R_F -Wert 0.4) von dem Gemisch der Dimeren **9** und **10** (R_F -Wert 0.8) getrennt. **13** läßt sich aus Pentan/Ether (1:1) bei tiefen Temperaturen (-70°C) umkristallisieren. Die farblosen Kristalle zeigen keine definierten Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte. Ausb. 0.11 g (19%). Das Dimerengemisch von **9** und **10** konnte an AgNO_3 – SiO_2 -Platten (SiO_2 -Platten wurden in 1.5 proz. wäßrige AgNO_3 -Lösung getaut und anschließend 45 min bei 120°C getrocknet) mit CH_2Cl_2 getrennt werden: R_F -Wert 0.3 (**9**), 0.7 (**10**). Ausb. 0.10 g (18%) **9**, 0.15 g (28%) **10**.

*2,3,5,6,8,9,11,12-Octahydrodibenzo[*a,e*]cycloocten (9):* IR (Film): 3050, 3000, 2940, 1655, 1620, 1450, 1434, 1425, 870, 800 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 5.35$ (s, 4H), 2.32 (s, 8H), 1.85 (t, 8H). – UV (n-Hexan): λ_{\max} (ε) = 263 nm (5547).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}$ Ber. 212.1565 Gef. 212.1573 (MS, Hochauflösung)

20 mg (0.09 mmol) **9** und 100 mg *p*-Chloranil (0.4 mmol) wurden in 5 ml Benzol 30 min bestrahlt²⁰⁾ ($\lambda > 340\text{ nm}$): Philips HPK 125 W + BiCl_3 -Filter²¹⁾.

Durch Vergleich mit authentischem Material²²⁾ (NMR-Spektrum, GC-Retentionszeit) wurde das alleinige Reaktionsprodukt als **16** identifiziert.

15-Methylentricyclo[9.3.1.0^{3,8}]pentadeca-3,7,11-trien (10): IR (Film): 3060, 3030, 2990, 2930, 1660, 1620, 1450, 1435, 1425, 885, 800 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 5.3$ (mc, 3H), 4.65 (s, 1H), 4.55 (s, 1H), 2.0 (mc, 10H). – UV (n-Hexan): λ_{\max} (ε) = 265 (2789), 230 (Schulter) nm (7590).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}$ Ber. 212.1565 Gef. 212.1523 (MS, Hochauflösung)

1',2',3',4',6',7'-Hexahydro-6-methylen-spiro[2,3-diazabicyclo[2.2.2]oct-2-en-5,2'-naphthalin] (13): IR (KBr): 3070, 2990, 2960, 2930, 2880, 2830, 1790, 1650, 1520, 1010, 890, 820 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: (CCl_4): $\delta = 5.5$ (s, 2H), 5.4 (m, 1H), 5.2 (m, 1H), 5.0 (s, 1H), 4.7 (s, 1H), 2.35 (t, 2H), 2.05 (m, 4H), 1.87 (m, 2H), 1.6 (mc, 4H), 1.38 (t, 2H). – UV (Ethanol): λ_{\max} (ε) = 265 (3880), 383 nm (80).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2$ Ber. (– N_2) 212.1565 Gef. 212.1573 (MS, Hochauflösung)

Kinetik: Das für die Messungen verwendete Dioxan wurde wie folgt gereinigt: 11 Dioxan wurde mit 300 ml konz. Salzsäure 2 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abtrennen der wäßrigen Phase wurde mit 50 g festem Kaliumhydroxid geschüttelt, abfiltriert und das Dioxan mit 5 g Natrium 2 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das Dioxan unter Argon abdestilliert.

Für die kinetischen Messungen wurden jeweils 4 ml einer 10^{-2} M Dioxanlösung von **1** unter Argon in Pyrex-Ampullen (7 ml) gefüllt, die dann unter Vakuum abgeschmolzen wurden. Die Thermolyse erfolgte in einem Thermostaten mit einer Temperaturkonstanz besser als $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Für die Temperaturmessung stand ein Widerstandsmeßgerät (Burster, S 1223) zur Verfügung.

Die zeitliche Konzentrationsänderung wurde UV-spektroskopisch (Cary 17) ermittelt, wobei die Änderung der Extinktion bei 379 nm verfolgt wurde. Die Startkonzentration wurde nach thermischer Äquilibrierung eines Satzes von jeweils 12 Ampullen durch Analyse einer Probe zum Zeitpunkt $t = 0\text{ s}$ ermittelt. Die Reaktion wurde jeweils nach dem Ziehen einer Probe durch Abschrecken gestoppt. Für 11 Temperaturen zwischen 80 und 123 °C wurde die Konzentrationsänderung des Substrates bei 9–11 Reaktionszeiten bestimmt. Bei der Auswertung der einzelnen Analysen muß berücksichtigt werden, daß in der Anfangsphase der Reaktion neben den Produkten **6**, **7**, **9** und **10** auch etwas **13** gebildet wird, das seinerseits eine endliche Absorption bei 379 nm besitzt, so daß auch bei vollständigem Umsatz bei dieser Wellenlänge eine Restabsorption verbleibt. Um diese wurden die Einzelmessungen korrigiert, wobei unterstellt wurde, daß die Bildung von **13** mit Beginn der Messungen abgeschlossen ist. In Übereinstimmung mit dieser Annahme steht der Befund, daß die so ermittelten Geschwindigkeitskonstanten über mehr als 2 Halbwertszeiten streng dem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung gehorchen mit einem Korrelationskoeffizienten > 0.999 .

Photolyse von **1**

a) *In der Gasphase*: Photolyse von **1** in einem 10-l-Pyrex-Kolben mit 300-nm-Licht eines Srinivasan-Reaktors liefert als Hauptreaktionsprodukte (>90%) **6** und **7** in einem druckabhängigen Konzentrationsverhältnis.

b) *In Lösung*: Photolyse von 0.1 proz. n-Hexanlösungen von **1** (Pyrex-Apparatur, Philips HPK 125 W) führt bei Raumtemp. ausschließlich zu einem 39:61-Gemisch von **9** und **10**. Bei 70 °C wird daneben auch die Bildung von **13** beobachtet.

c) *In Gegenwart von O₂*: Bestrahlen von O₂-gesättigten n-Hexanlösungen von **1** (Pyrex-Apparatur, Philips HPK 125 W) liefert nur die Produkte **11** und **12** im Verhältnis 40:60. Sie wurden durch präp. DC (SiO₂, Ether/Pentan (1:4)) getrennt (R_F -Werte: **11** = 0.35, **12** = 0.59).

5,6-Dimethylen-2,3-dioxabicyclo[2.2.2]octan (11): IR (Film): 3080, 2975, 2940, 1630, 1450, 1305, 1065, 965, 945, 910 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.55 (s, 2 H), 5.05 (s, 2 H), 4.5 (m, 2 H), 2.1 (mc, 4 H). – UV (Ethanol): λ_{\max} (ε) = 238 nm (8248).

1,4,6,7-Tetrahydro-2,3-benzodioxin (12): IR (Film): 3060, 3000, 2940, 2890, 2820, 1660, 1525, 1335, 1025, 970, 935, 820, 700 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): 5.6 (m, 2 H), 4.75 (s, 4 H), 2.2 (m, 4 H). – UV (Ethanol): λ_{\max} (ε) = 258 nm (3383).

C₈H₁₀O₂ (138.2) Ber. C 69.54 H 7.30 **11**: Gef. C 69.72 H 7.51 **12**: Gef. C 69.79 H 7.19

Literatur

- ¹ W. R. Roth und G. Erker, Angew. Chem. **85**, 510 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 503 (1973).
- ² W. Grimme und H.-J. Rother, Angew. Chem. **85**, 512 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 505 (1973).
- ³ W. R. Roth und G. Erker, Angew. Chem. **85**, 512 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 505 (1973); W. R. Roth, M. Heiber und G. Erker, Angew. Chem. **85**, 511 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 504 (1973).
- ⁴ Persönliche Mitteilung von Herrn Prof. Kutzelnigg, der die Rechnungen angeregt hat, und dem wir für sein Interesse an dem Problem danken.
- ⁵ H. Görner und D. Schulte-Frohlinde, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **82**, 1102 (1978).
- ⁶ S. W. Benson, The Foundations of Chemical Kinetics, McGraw Hill, New York 1960.
- ⁷ K. U. Ingold, in Free Radicals, Vol. 1, S. 40, Ed. J. K. Kochi, J. Wiley u. Sons, New York 1973.
- ⁸ G. Fischer und E. Fischer, Mol. Photochem. **8**, 279 (1977).
- ⁹ J. G. Calvert und J. N. Pitts jr., Photochemistry, S. 627, J. Wiley u. Sons, New York 1966.

- ¹⁰⁾ Das Verhältnis der monomeren (**6**, **7**) sowie der dimeren Produkte (**9**, **10**) erwies sich als unabhängig von der Reaktionszeit, der Temperatur sowie der Substratkonzentration und beträgt 66:34 (**6**:**7**) bzw. 39:61 (**9**:**10**).
- ¹¹⁾ Im Hinblick auf die benötigte Aktivierungsenthalpie von 23.8 kcal mol⁻¹ ist bei Raumtemperatur die Bildung der Umlagerungsprodukte (**6**, **7**) normalerweise nicht möglich und wird bei der Bestrahlung von **1** in Lösung auch nicht beobachtet. In der Gasphase ist die thermische Äquilibrierung des primär mit Überschussenergie ausgestatteten Diradikals hinreichend langsam, um die Bildung von **6** und **7** zu ermöglichen. Das Konzentrationsverhältnis dieser Produkte ist unter diesen Bedingungen druckabhängig, bedingt durch ihre wechselseitige Isomerisierung infolge chemischer Aktivierung³⁾.
- ¹²⁾ L. A. Errede, J. Am. Chem. Soc. **83**, 949 (1961).
- ¹³⁾ W. R. Roth, M. Biermann, H. Decker, R. Jochems, C. Mosselman und H. Hermann, Chem. Ber. **111**, 3892 (1978).
- ¹⁴⁾ o-Chinodimethan (**15**) besitzt einen Singulett-Grundzustand, und die Energiedifferenz zum planaren Triplett-Zustand wurde mit 23 kcal mol⁻¹ abgeschätzt¹⁵⁾. Aufgrund von ab initio Berechnungen mit minimalem Basissatz hat Kollmar⁴⁾ für das planare 2,3-Dimethylen-1,4-butadiyl-Diradikal einen Triplett-Grundzustand wahrscheinlich gemacht.
- ¹⁵⁾ Ch. R. Flynn und J. Michl, J. Am. Chem. Soc. **95**, 5802 (1973); **96**, 3280 (1974).
- ¹⁶⁾ W. v. E. Doering und G. H. Beasley, Tetrahedron **29**, 2231 (1973).
- ¹⁷⁾ Für die Überlassung einer größeren Menge 1,2-Dihydrophthalsäure danken wir der BASF Aktiengesellschaft.
- ¹⁸⁾ R. C. Cookson, S. S. Gupte, I. D. R. Stevens und C. T. Watts, Org. Synth. **51**, 121 (1971).
- ¹⁹⁾ L. Skattebøl und St. Solomon, J. Am. Chem. Soc. **87**, 4506 (1965).
- ²⁰⁾ G. R. Evanega, W. Bergmann und J. English, J. Org. Chem. **27**, 13 (1962).
- ²¹⁾ H. E. Zimmerman, Mol. Photochem. **3**, 281 (1971).
- ²²⁾ F. R. Jensen, W. E. Coleman und A. J. Berlin, Tetrahedron Lett. **1962**, 15.

[63/79]