

WOLFRAM GRIMME

Reversible thermische Umlagerung von Bicyclo[5.1.0]octen-(2) in Cyclooctadien-(1.4)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Köln

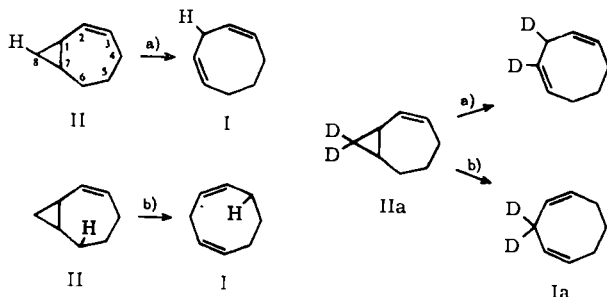
(Eingegangen am 17. August 1964)

Bei 180–300° stehen Cyclooctadien-(1.4) (I) und Bicyclo[5.1.0]octen-(2) (II) im Gleichgewicht. Die Gleichgewichtskonstante $K = [II]/[I] = (2.7 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$ (bei 200°) ist wenig temperaturabhängig. Hin- und Rückreaktion verlaufen intramolekular und nach erster Reaktionsordnung. Die Summe ihrer Geschwindigkeitskonstanten wird wiedergegeben durch die **ARRHENIUS-Gleichung**

$$k_1 + k_2 = 2.2 \cdot 10^{13} \cdot \exp[-(38.6 \pm 0.6) \text{kcal}/RT] \text{sec}^{-1}$$

Die kinetischen Parameter und Versuche mit deuterierten Verbindungen machen eine transannulare 1.5-Wasserstoffverschiebung im Zuge eines Synchronprozesses wahrscheinlich. — Oberhalb von 325° wird das Gleichgewicht $I \rightleftharpoons II$ durch die irreversible Folgereaktion von II zu *cis*-Bicyclo[3.3.0]octen-(2) aufgehoben.

Bicyclo[5.1.0]octen-(2) (II) lagert sich in der Gasphase im Temperaturbereich von 180–300° zu Cyclooctadien-(1.4) (I) um¹⁾. Das einheitliche Produkt und die schonenden Reaktionsbedingungen lassen für diese thermische Umlagerung einen intramolekularen Mechanismus erwarten. Für den Reaktionsablauf kommen zwei Möglichkeiten in Betracht:



Die Umlagerung nach a) schließt die Sprengung der zentralen Cyclopropanbindung zwischen C-1 und C-7 sowie eine 1.2-Wasserstoffverschiebung von C-8 nach C-1 ein. Nach diesem Mechanismus verläuft die Pyrolyse von Cyclopropanen zu Olefinen bei Temperaturen zwischen 400 und 500°, wobei die 1.2-Wasserstoffverschiebung jedoch nicht einsinnig erfolgt, sondern zu stellungsisomeren Olefinen führt.

1) W. v. E. DOERING und W. GRIMME, unveröffentlicht, zitiert in W. v. E. DOERING und W. R. ROTH, *Angew. Chem.* **75**, 27 [1963]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 115 [1963].

Der Reaktionsablauf nach b) öffnet die zentrale Cyclopropanbindung unter transannularer 1.5-Wasserstoffverschiebung von C-6 nach C-3 und Allylverschiebung der Doppelbindung.

Die Entscheidung zwischen beiden Mechanismen wurde durch thermische Umlagerung von in Stellung 8 dideutiertem Bicyclo[5.1.0]octen-(2) (IIa) gesucht, da hier Weg a) und Weg b) zu zwei stellungsisomeren Dideutero-cyclooctadienen-(1.4) führen.

Verbindung IIa wurde durch Umsetzung von Cycloheptadien-(1.3) mit Dideutero-diazomethan unter Kupfer(I)-chlorid-Katalyse dargestellt und durch gaschromatographische Trennung rein erhalten. Ihr Deuterierungsgrad betrug laut massenspektrometrischer Analyse 73% $C_8H_{10}D_2$, 22% $C_8H_{11}D$ und 5% C_8H_{12} . Das NMR-Spektrum von IIa bestätigt die auf Grund der Synthese zu erwartende Besetzung der beiden sek. Cyclopropylpositionen mit Deuterium. Gegenüber dem Spektrum der nicht deuterierten Verbindung erscheint das Signal für die tert. Cyclopropylwasserstoffe um $\delta = 1.3$ ppm²⁾ mit geringerer Aufspaltung, während zwei Multipletts zu je sechs Linien um $\delta = 0.78$ ppm ($J \approx 9$ Hz) und $\delta = 0.09$ ppm ($J \approx 5$ Hz), die dem *exo*- bzw. *endo*-ständigem sek. Cyclopropylwasserstoff in II zuzuordnen sind³⁾, im Spektrum von IIa fehlen.

Durch 6stdg. Erhitzen auf 210° in der Gasphase wurde IIa umgelagert. Das vom Ausgangsmaterial durch Gaschromatographie abgetrennte Cyclooctadien-(1.4) unterscheidet sich in seinem NMR-Spektrum charakteristisch von nicht deutiertem I. Das durch Absorption der beiden diallylständigen Protonen in Stellung 3 von I auftretende Triplett bei $\delta = 2.78$ ppm ($J = 4.5$ Hz) fehlt im Spektrum des durch Umlagerung von IIa erhaltenen dideutierten I, während alle übrigen Signale mit gleicher Intensität, jedoch geringerer Aufspaltung, erscheinen. In dem gebildeten dideutierten I besetzen also die beiden Deuteriumatome, die außerhalb des Spektralbereichs für die Protonenresonanz absorbieren, die beiden Positionen an C-3. Diese Markierung entspricht der nach Reaktionsweg b) unter transannularer 1.5-Wasserstoffverschiebung verlaufenden Umlagerung von IIa in Ia.

Die massenspektrometrische Analyse zeigt für Ia denselben Deuterierungsgrad wie für das Ausgangsmaterial IIa. Da die Umlagerung nach b) nicht die Wanderung eines Deuteriumatoms einschließt, ist dieser Befund nur bedingt beweisend für das Vorliegen eines intramolekularen Mechanismus. Ein Radikal-Ketten-Mechanismus sollte aber die diallylständigen Deuteriumatome in Ia einbeziehen.

Der für die Umlagerung II \rightarrow I gefundene Mechanismus einer 1.5-Wasserstoffverschiebung läßt sich verallgemeinert als Reaktion A wiedergeben. Er steht in enger Beziehung zu der von zahlreichen Beispielen bekannten 1.5-Wasserstoffverschiebung in *cis*-Pentadien-(1.3)-Systemen (Reaktion B). Anstelle der zentralen Doppelbindung ist hier eine Cyclopropanbindung getreten; nach der von WINSTEIN vorgeschlagenen Terminologie⁴⁾ liegt also eine 1.5-Homopentadien-Wasserstoffverschiebung vor. Als erstes Beispiel einer thermischen Umlagerung dieses Typs wurde die Isomerisierung des (+)-3-Hydroxymethyl-carens-(4) zum (+)-6-Hydroxymethyl-*p*-menthadien-(2.8) gedeutet⁵⁾.

2) Die chemische Verschiebung der NMR-Signale ist bezogen auf das Signal des Tetramethylsilans bei $\delta = 0.00$ ppm in Richtung abnehmender Feldstärke.

3) D. J. PATEL, M. E. H. HOWDEN und J. D. ROBERTS, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3218 [1963].

4) D. S. GLASS, J. ZIRNER und S. WINSTEIN, Proc. chem. Soc. [London] **1963**, 276.

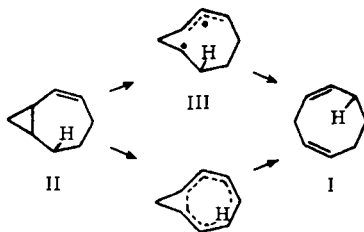
5) G. OHLOFF, Chem. Ber. **93**, 2673 [1960].



Die thermisch ausgelöste 1.5-Wasserstoffverschiebung hat WOLINSKY als spezifische Reaktion der *cis*-Pentadiene-(1.3) erkannt und auf ihre Reversibilität hingewiesen⁶⁾. Ob sie ähnlich allgemein auch für *cis*-Homopentadien-Systeme gilt, ist noch nicht bekannt. Als erstes Beispiel für die hier ebenfalls mögliche Umkehr der Reaktion ist das thermische Gleichgewicht zwischen Bicyclo[6.1.0]nonadien-(2.4) und Cyclononatrien-(1.4.7) beschrieben worden^{4,7)}.

Die Thermolyse von reinem Cyclooctadien-(1.4) bei 210° in der Gasphase führt zu einer geringen Menge Bicyclo[5.1.0]octen-(2). Die 1.5-Homopentadien-Wasserstoffverschiebung ist also auch in diesem System reversibel. Die Gleichgewichtskonstante wurde zu $K = [II]/[I] = (2.7 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$ bestimmt; ihre Temperaturabhängigkeit liegt im Bereich von 195–216° innerhalb der angegebenen Meßgenauigkeit.

Die Analyse des Reaktionsmechanismus für das thermische Gleichgewicht $II \rightleftharpoons I$ wirft eine weitere Frage auf: Wird im Zuge der Umlagerung das Diradikal III als Zwischenstufe gebildet oder verläuft die Isomerisierung über einen sechsgliedrigen Übergangszustand, in dem synchron drei Bindungen gelöst und drei neue gebildet werden?



Die Alternative, Synchron- oder Stufenprozeß, stellt sich für alle Reaktionen vom sog. "no mechanism" Typ. Eine Entscheidung kann durch stereochemische Produktanalyse oder durch kinetische Messungen erzielt werden. Das stereochemische Kriterium geht von der Vorstellung aus, daß ein intermediär gebildetes Diradikal eine Lebenszeit besitzt, die ihm Rotationen erlaubt. Können von zwei Konformeren des Diradikals aus mit vergleichbaren Aktivierungsenergien zwei Produkte gebildet werden, so sollte eine Reaktionsverzweigung eintreten. Für die der Reaktion $I \rightarrow II$ verwandte En-Synthese⁸⁾ konnte kürzlich ein stereospezifischer Ablauf und damit das Vorliegen eines Synchronprozesses nachgewiesen werden⁹⁾.

Mit Hilfe der kinetischen Parameter einer Reaktion kann andererseits entschieden werden, ob das Energieniveau einer postulierten Zwischenstufe im Reaktionsverlauf

⁶⁾ J. WOLINSKY, B. CHOLLAR und M. D. BAIRD, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2775 [1962].

⁷⁾ W. R. ROTH, Liebigs Ann. Chem. **671**, 10 [1964].

⁸⁾ K. ALDER, F. PASCHER und A. SCHMITZ, Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 27 [1943]; K. ALDER und H. v. BRACHEL, Liebigs Ann. Chem. **651**, 141 [1962] sowie weitere Arbeiten ALDERS innerhalb dieses Zeitraums.

⁹⁾ R. K. HILL und M. RABINOVITZ, J. Amer. chem. Soc. **86**, 965 [1964].

erreicht wird. Diese Möglichkeit wurde zur mechanistischen Untersuchung des Gleichgewichtes $I \rightleftharpoons II$ herangezogen.

Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung wurde ausgehend von II in der Gasphase bei Drucken um 250 Torr verfolgt. Im Temperaturbereich von 195–216° verläuft die Umlagerung streng nach der Geschwindigkeitsgleichung einer reversiblen Reaktion erster Ordnung. Eine zwölfwache Vergrößerung der Oberfläche des Reaktionsvolumens blieb ohne Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Summe der Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- und Rückreaktion zeigt die durch die ARRHENIUS-Gleichung

$$k_1 + k_2 = 2.2 \cdot 10^{13} \cdot \exp[-(38.6 \pm 0.6) \text{ kcal}/RT] \text{ sec}^{-1}$$

beschriebene Temperaturabhängigkeit.

Die gefundene Aktivierungsenergie für die Gleichgewichtseinstellung von $I \rightleftharpoons II$ in Verbindung mit der Gleichgewichtskonstanten besagt, daß der Übergangszustand der Umlagerung von II aus mit ca. 39 kcal/Mol erreicht wird. Für die zentrale Cyclopropanbindung zwischen C-1 und C-7 in II, deren Sprengung zu dem allylstabilisierten Diradikal III führt, läßt sich dagegen eine Dissoziationsenergie von ca. 42 kcal/Mol herleiten¹⁰⁻¹²). Der Unterschied beider Größen ist in Anbetracht der Unsicherheit, mit der die Energiedifferenz (42 kcal/Mol) zwischen II und III behaftet ist, nicht sehr bezeichnend. Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß mit 39 kcal/Mol das Maximum des Energieprofils für die Gleichgewichtseinstellung $I \rightleftharpoons II$ bestimmt ist, während das Energieniveau der Zwischenstufe III eine Mulde in diesem Profil bilden müßte. Die energetischen Befunde sprechen also eher gegen das Auftreten von III als Zwischenstufe der Gleichgewichtseinstellung und machen einen synchronen Ablauf wahrscheinlich.

Der Übergangszustand in einem Synchronprozeß muß bestimmten geometrischen Anforderungen entsprechen. Da die Sprengung und Neuausbildung der Bindungen hier nicht in Reaktionsschritten erfolgt, zwischen die eine räumliche Umordnung des Moleküls treten kann, sondern in einem Zuge, muß die Lage der Reaktionszentren und ihrer Bindungspartner im Übergangszustand der Geometrie sowohl der zu sprengenden wie der neu auszubildenden Bindungen genügen¹³). Diese Überlegung ermöglicht es, die Geometrie des Übergangszustandes einzugrenzen durch zwei Konformationen des Ausgangs- bzw. Endproduktes, die sich in der räumlichen Anordnung ihrer Atome nahe kommen.

An Hand von Molekülmodellen wird deutlich, daß unter den Konformationen I-A und I-B bzw. II-A und II-B der Gleichgewichtspartner sich I-B und II-B durch die Ähnlichkeit in der Position ihrer Atome auszeichnen. Nicht nur die Zentren der Bindungssprengung und -neuausbildung (C-1, C-2, C-3, C-6 und C-7 in II), sondern

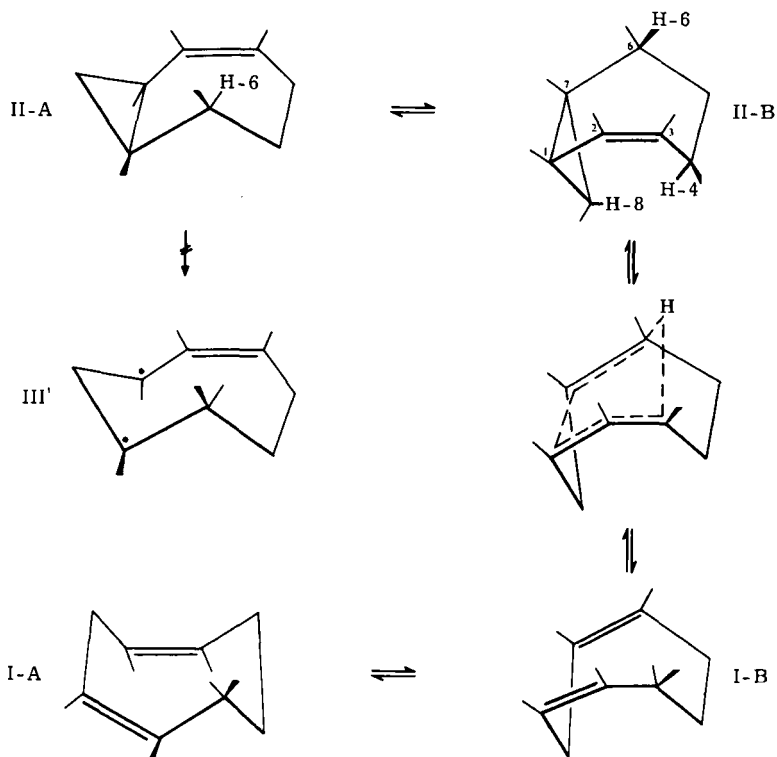
¹⁰) S. W. BENSON, J. chem. Physics **34**, 521 [1961].

¹¹) S. W. BENSON, A. N. BOSE und P. NANGIA, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1388 [1963].

¹²) C. STEEL, R. ZAND, P. HORWITZ und S. G. COHEN, J. Amer. chem. Soc. **86**, 679 [1964].

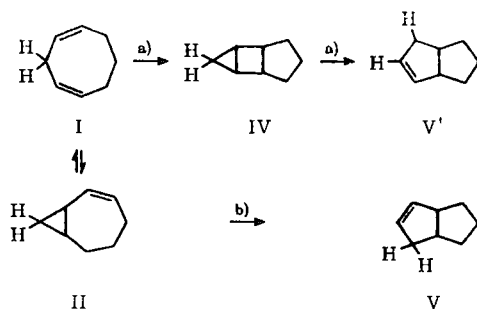
¹³) W. V. E. DOERING und W. R. ROTH, Tetrahedron [London] **19**, 715 [1963].

auch deren Substituenten stimmen in beiden Konformationen in der räumlichen Lage weitgehend überein. Die Konformeren I-B und II-B werden also den Übergangszustand des Synchronprozesses $I \rightleftharpoons II$ auf der Reaktionskoordinate flankieren.



Das der Umlagerung vorausgehende Gleichgewicht $II-A \rightleftharpoons II-B$ liegt sicher weitgehend auf der Seite von II-A, da die Pressung der van der Waals-Radien von H-4 und H-8 einen Enthalpiezuwachs für II-B bewirkt. Diese Enthalpiedifferenz zwischen II-A und II-B ist additiv in der gemessenen Aktivierungsenergie der Gleichgewichtseinstellung $I \rightleftharpoons II$ enthalten. Trotz dieser zusätzlichen Energieschwelle ist der Synchronprozeß zwischen I-B und II-B gegenüber einem direkten Übergang $II-A \rightarrow I-A$ energetisch begünstigt. Von II-A aus kann die Umlagerung nur stufenweise erfolgen, wobei als erste Zwischenstufe das Diradikal III' entstehen müßte. Dieses Diradikal, das erst nach Rotation um die C-1—C-2-Bindung seine Energie durch Delocalisierung eines Elektrons in die π -Orbitale der Doppelbindung zu senken vermag, besitzt eine Bildungsenergie, die um ca. 52 kcal/Mol über der von II-A liegt¹⁰⁻¹². Die Position des transannular wandernden Wasserstoffatoms H-6 in Bezug zu seinem neuen Bindungspartner C-3 ist in II-A und II-B identisch und für die Frage, aus welcher Konformation heraus der Übergangszustand erreicht wird, nicht entscheidend.

Bei Temperaturen um 325° unterliegt das Gleichgewicht $I \rightleftharpoons II$ in der Gasphase weiteren, irreversiblen Umlagerungen. Als Hauptprodukt wird zu ca. 50% des Umlagerungsgemisches *cis*-Bicyclo[3.3.0]octen-(2) (V) isoliert, für dessen Entstehung zwei Reaktionswege möglich erscheinen:



(In I a, II a usw. steht —D anstelle von —H)

a) Intramolekulare Cycloaddition von I zum Tricyclo[3.3.0.0^{2,4}]octan (IV), das durch Sprengung der zentralen Cyclopropanbindung unter 1.2-Wasserstoffverschiebung in V' übergeht¹⁴⁾.

b) Die der thermischen Umlagerung von Vinylcyclopropan in Cyclopenten¹⁵⁾ analoge Umlagerung der Gleichgewichtskomponente II in V.

Die Entscheidung zwischen beiden Reaktionsabläufen wurde wieder durch Einsatz Deuterium-markierter Verbindungen erbracht. Die thermische Umlagerung von Ia würde nach Reaktion a) zu dem Produkt V'a führen, in dem durch Verschiebung eines Deuteriumatoms eine Vinyl- und eine Allylposition deuteriert vorliegt. Nach Reaktionsverlauf b) würde Va gebildet, in dem beide Deuteriumatome weiterhin geminal in der sek. Allylposition auftreten.

Erhitzen von Ia in der Gasphase während 35 Stdn. auf 325° und anschließende Auftrennung des Reaktionsgemisches durch Gaschromatographie führt zu dideuteriertem V, dessen Deuterierungsgrad laut massenspektrometrischer Analyse mit dem des Ausgangsmaterials identisch ist. Sein NMR-Spektrum besitzt ein Intensitätsverhältnis zwischen Vinylprotonen (scharfes Signal bei $\delta = 5.6$ ppm) zu Restprotonen (wenig aufgelöste, sich überlappende Signale zwischen $\delta = 1.1-3.4$ ppm) von 2 : 8.4. Unter Berücksichtigung der nicht vollständigen Deuterierung von Ia entspricht dieses Verhältnis der in Va gezeigten Besetzung von 2 Vinyl- und 8 gesättigten Positionen mit Wasserstoffatomen. In V'a beträgt das Verhältnis von Vinylwasserstoffen zu Restwasserstoffen 1 : 9.

Die thermolytische Bildung von V aus I verläuft also nach Reaktionsweg b) über das zu ca. 3% im Gleichgewicht vorliegende Bicyclo[5.1.0]octen-(2) (II).

Herrn Prof. W. v. E. DOERING, Yale University, und dem Direktor des Instituts für Organische Chemie der Universität Köln, Herrn Prof. Dr. E. VOGEL, danke ich herzlich für ihr förderndes Interesse und die Unterstützung, die sie dieser Arbeit entgegengebracht haben. Mein Dank gilt ferner Herrn Dr. D. HENNEBERG, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, für die Aufnahme und Auswertung der Massenspektren.

¹⁴⁾ Die dem zweiten Reaktionsschritt analoge thermische Umlagerung des Bicyclo[2.1.0]pentans zum Cyclopenten verläuft im selben Temperaturbereich: R. CRIGEE und A. RIMMELIN, Chem. Ber. 90, 414 [1957].

¹⁵⁾ M. C. FLOWERS und H. M. FREY, J. chem. Soc. [London] 1961, 3547.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die für kinetische oder spektroskopische Untersuchungen benutzten Substanzen wurden gaschromatographisch isoliert und auf ihre Reinheit geprüft. Dazu diente das Fraktometer 116 E der Perkin-Elmer & Co GmbH, Überlingen-Bodensee, das wahlweise mit folgenden Säulen bestückt wurde:

Siliconöl-Säule: $2\text{ m} \times 1/4''$, Kieselgur 0.2–0.3 mm mit 20 Gew.-% Siliconöl 100 der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen.

Polypropylenglykol-Säule: $2\text{ m} \times 1/4''$, Kieselgur 0.2–0.3 mm mit 20 Gew.-% Polypropylenglykol 1200 der Chemischen Werke Hüls AG.

Dinitril-Säule: $2\text{ m} \times 1/4''$, Kieselgur 0.2–0.3 mm mit 20 Gew.-% Propylenglykol-bis-[β -cyan-äthyläther].

Silbernitrat-Säule: $2\text{ m} \times 1/4''$, Kieselgur 0.2–0.3 mm mit 30 Gew.-% einer 30-proz. Silbernitrat-Lösung in Glycerin.

NMR-Spektren wurden mit dem Gerät A 60 der Varian Ass., Palo Alto, aufgenommen; IR-Spektren mit dem Gerät 125 der Perkin-Elmer & Co GmbH, Überlingen-Bodensee.

Cyclooctadien-(1.4) (I): Aus dem durch Reduktion von *Cyclooctatetraen* mit Natrium in Äthanol erhaltenen Reaktionsgemisch wurde *I* über dessen Komplex mit AgNO_3 in 95-proz. Reinheit erhalten¹⁶. Die weitere Reinigung erfolgte durch Gaschromatographie an der Siliconöl-Säule (95°, 40 ccm He/Min.) und der Silbernitrat-Säule (65°, 50 ccm He/Min.).

Bicyclo[5.1.0]octen-(2) (II): *Cycloheptadien-(1.3)* wurde nach DOERING und ROTH¹³) mit *Diazomethan* umgesetzt und das Reaktionsgemisch am Drehband fraktioniert. Sdp.₁₈ 49–51°.

8.8-Dideutero-bicyclo[5.1.0]octen-(2) (IIa) wurde analog zu *II* aus *Cycloheptadien-(1.3)* und *Dideutero-diazomethan* synthetisiert.

Dideutero-diazomethan: *Nitromethan* wurde durch basenkatalysierten Austausch mit *Deuteriumoxyd* perdeutert¹⁷). Reduktion mit *Eisenfeilspänen* in salzsaurem Milieu unter Luftaustausch¹⁸) lieferte *Trideuteromethylamin-hydrochlorid* in guter Ausbeute und hoher Isotopenreinheit. Dieses wurde nach konventioneller Methode¹⁹) in *N-Trideuteromethyl-N-nitrosomethylharnstoff* übergeführt. Durch portionsweises Eintragen von 12 g des deuterierten Nitrosomethylharnstoffs in 50 ccm *Deuteriumoxyd*, in dem zuvor 10 g *Natrium* unter Eiskühlung zersetzt worden waren, wurde *Dideutero-diazomethan* freigesetzt.

3.3-Dideutero-cyclooctadien-(1.4) (Ia): In eine zuvor unter Stickstoffspülung ausgeglühte Ampulle (500 mm \times 60 mm) aus Pyrex-Glas wurden 0.5 g *Ia* gegeben und auf -70° abgekühlt. Die Ampulle wurde auf 0.1 Torr evakuiert, abgeschmolzen und 6 Stdn. im elektrischen Ofen auf 210° erhitzt. Das Umlagerungsgemisch wurde in den mit Trockeneis gekühlten Abschmelzstutzen der Ampulle kondensiert und an der Silbernitrat-Säule aufgetrennt (65°, 50 ccm He/Min., 15.5 Min. Retentionszeit). Ausb. 0.4 g.

cis-Bicyclo[3.3.0]octen-(2) (V): *Cyclooctadien-(1.4)* (0.5 g) wurde, wie oben beschrieben, in der Gasphase während 35 Stdn. bei 325° isomerisiert. Das Umlagerungsgemisch bestand zu ca. 50% aus *V*, das an der Dinitril-Säule (100°, 30 ccm He/Min., 8.2 Min. Retentionszeit) abgetrennt wurde. Der Strukturbeweis gründet sich auf die Spektren der Verbindung (NMR-Spektrum: scharfes Signal bei $\delta = 5.6$ ppm (1.9), wenig aufgelöste, sich überlappende Signale zwischen $\delta = 1.1$ –3.4 ppm (10); IR-Spektrum: Doppelbindungsbanden bei 3048, 1639, 1618

16) W. O. JONES, J. chem. Soc. [London] 1954, 312.

17) T. P. WILSON, J. chem. Physics 11, 361 [1943].

18) H. D. NOETHER, J. chem. Physics 10, 664 [1942].

19) Organic Synthesis, Coll. Vol. II, S. 461, John Wiley & Sons Inc., New York 1948.

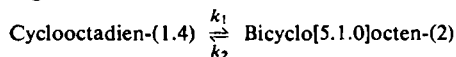
und 702/cm) und auf die katalytische Hydrierung in Tetrahydrofuran über 5% Pd auf Kohle unter Aufnahme von 1 Mol-Äquiv. Wasserstoff zu *cis*-Bicyclo[3.3.0]octan. Das IR-Spektrum des Hydrierungsproduktes war identisch mit dem der unabhängig synthetisierten Verbindung²⁰⁾

4.4-Dideutero-*cis*-bicyclo[3.3.0]octen-(2) (Va) wurde analog zu V aus Ia dargestellt.

Kinetische Messungen: Die Kinetik der Gleichgewichtseinstellung $I \rightleftharpoons II$ wurde ausgehend von II verfolgt, die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten geschah von I und von II aus.

Unter Stickstoffspülung ausgeglühte Ampullen aus Pyrexglas wurden mit Substanz beschickt, unter Feuchtigkeitsausschluß auf -70° abgekühlt, auf 0.05 Torr evakuiert und abgeschmolzen. Das Reaktionsvolumen (10 ccm) und die Einwaagen (5 mg) waren so bemessen, daß die Proben ab 100° völlig in der Gasphase vorlagen und der Druck bei 200° ca. 250 Torr betrug. Bei den niederen Reaktionstemperaturen wurden teilweise Ampullen mit 300 ccm Inhalt eingesetzt, deren Volumen durch Füllen mit Perlen aus Weichglas auf 10 ccm herabgesetzt war. Eine Wandkatalyse trat bei diesen Versuchen nicht auf. Die Umlagerung wurde in einem Hochtemperatur-Thermostaten der Colora Meßtechnik GmbH, Lorch, durchgeführt, der eine Temperaturkonstanz von $\pm 0.1^\circ$ gewährleistete. Nach Zeitintervallen, die einer 10–70-proz. Umlagerung entsprachen, wurden die Ampullen in Methanol/Trockeneis abgeschreckt und ihr Inhalt bei Raumtemperatur in den mit flüssiger Luft gekühlten Abschmelzstutzen kondensiert. Die Analyse des Umlagerungsgemisches geschah gaschromatographisch an einer Säulenkombination aus einer $1\text{ m} \times 1/4''$ -Säule, enthaltend 0.2 mm Glasperlen mit 0.4 Gew.-% Propylenglykol-bis- $[\beta$ -cyan-äthyläther] vor einer $1\text{ m} \times 1/4''$ -Säule, 0.2–0.3 mm Kieselgur mit 30 Gew.-% einer 30-proz. Lösung von AgNO_3 in Glycerin enthaltend. Bei 65° und 40 ccm He/Min. war diese Kombination für die Trennung von I und II charakterisiert durch die Trennstufenzahl²¹⁾ $n = 1150$ und das Auflösungsvermögen $R = 20$. Die Fraktogramme wurden durch Ausschneiden und Wiegen der Banden ausgewertet und mit einem Eichfaktor für den Hitzdraht-Detektor korrigiert. Die durchschnittliche Abweichung der Werte betrug $\pm 2\%$. Die Gleichgewichtseinstellung gehorcht der Geschwindigkeitsgleichung für reversible Reaktionen erster Ordnung²²⁾. Die Summen der Geschwindigkeitskonstanten und ihre Quotienten sind in der Tab. wiedergegeben.

Geschwindigkeitskonstanten der reversiblen Reaktion 1. Ordnung



T°	195	200	206	211	216
$(k_1 + k_2) \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$	1.76	2.81	4.74	7.12	10.6
$\frac{k_1}{k_2} \cdot 10^2$	2.73	2.79	2.64	2.58	2.68

20) J. W. BARRETT und R. P. LINSTAD, J. chem. Soc. [London] 1936, 611.

21) R. KAISER, Chromatographie in der Gasphase II, S. 12, Bibliographisches Institut Mannheim 1961.

22) A. A. FROST und R. G. PEARSON, Kinetics and Mechanism, 2nd Ed. S. 186, John Wiley & Sons Inc., New York 1962.