

RUDOLF CRIEGEE, DIETER SEEBACH, RUDOLPH ERNST WINTER,  
BERNT BÖRRETZEN und HANS-ALBERT BRUNE

**Valenzisomerisierungen von Cyclobutenen \*)**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Eingegangen am 5. März 1965)

Aus dem sterischen Verlauf und aus der Geschwindigkeit der thermischen Isomerisierung von Cyclobutenen zu Butadienen folgt ein grundsätzlicher Unterschied im Mechanismus für monocyclische Cyclobutene und für Cyclobutene, die in 3.4-Stellung mit 4-, 5- oder 6-gliedrigen Ringen kondensiert sind. Nur im ersten Fall leistet die Doppelbindung Hilfestellung für die Ringöffnung, während im zweiten Fall die Ringspannung als einzige treibende Kraft wirkt.

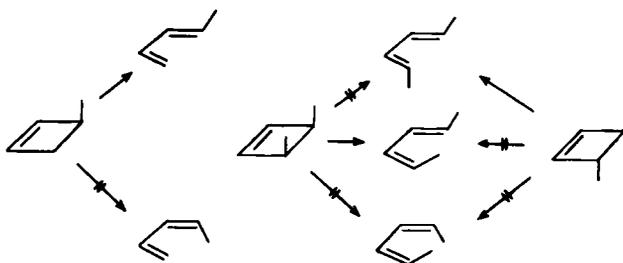
Es ist eine lang bekannte Eigenschaft aller Cyclobutene, sich thermisch zu Butadienen zu isomerisieren<sup>1)</sup>. Die Reaktion ist eines der einfachsten Beispiele für eine Valenzisomerisierung und scheint auf den ersten Blick problemlos zu sein, da eine zu einer Doppelbindung auf zwei Wegen allylständige Einfachbindung gemäß der Regel von STAUDINGER-SCHMIDT<sup>2)</sup> geöffnet wird.

Da wir bei unseren Arbeiten über Versuche zur Darstellung eines Cyclobutadiens zahlreiche mono-, bi- und tricyclische Cyclobutene in die Hand bekamen, lag es nahe, deren Valenzisomerisierung näher zu studieren<sup>3)</sup>.

A. VALENZISOMERISIERUNG MONOCYCLISCHER CYCLOBUTENE

I. Stereospezifität

Cyclobutene mit einem Substituenten in  $\beta$ -Stellung können bei der Isomerisierung zwei in 1-Stellung substituierte Butadiene (*cis*- und *trans*-), solche mit je einem Substituenten in beiden  $\beta$ -Stellungen drei 1.4-disubstituierte Butadiene (*cis.cis*-, *cis.trans*- und *trans.trans*-) liefern, wie die folgende Übersicht<sup>4)</sup> zeigt:



\*) XXI. Mitteil. über Cyclobutene, XX. Mitteil.: R. CRIEGEE, H. KRISTINSSON, D. SEEBACH und F. ZANKER, Chem. Ber. **98**, 2331 [1965], vorstehend.

1) Übersicht über die älteren Arbeiten: E. VOGEL, Angew. Chem. **66**, 640 [1954]; vgl. auch Liebigs Ann. Chem. **615**, 14 [1958].

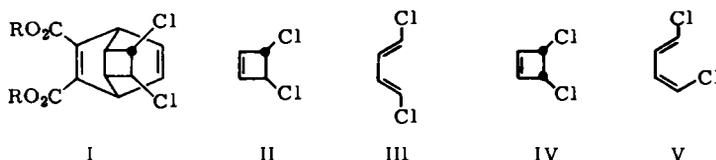
2) O. SCHMIDT, Z. physik. Chem., Abt. A **159**, 337 [1932].

3) Im Hinblick auf die Arbeiten anderer Forschungsgruppen scheint uns eine Veröffentlichung unserer Ergebnisse angezeigt, obwohl noch manche Fragen offen sind.

4) Die nach der Reaktion erfolgende Drehung des Butadienmoleküls in die günstigere *trans*-Konstellation ist für das vorliegende Problem ohne Bedeutung.

Nach den bisherigen Erfahrungen scheint von diesen möglichen Wegen nur je einer beschritten zu werden.

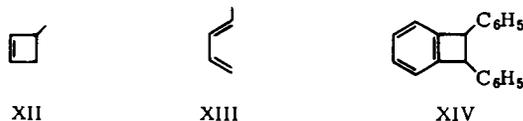
Das Diels-Alder-Addukt I, das nach NENITZESCU<sup>5)</sup> die Chloratome *trans*-ständig trägt, sollte bei der Pyrolyse *trans*-Dichlorcyclobuten (II) geben. An dessen Stelle bildet sich das kristalline, als *trans.trans*-Form erkannte 1,4-Dichlor-butadien III<sup>6)</sup>. Das von NENITZESCU<sup>5)</sup> isolierte *cis*-Dichlorcyclobuten IV zersetzt sich thermisch zu *cis.trans*-1,4-Dichlor-butadien V.



E. VOGEL<sup>1)</sup> fand vor längerer Zeit, daß die *cis*-Cyclobuten-dicarbonsäure-(3,4) (VI) als Pyrolyseprodukt nur die *cis.trans*-Muconsäure (VII) ergibt. *cis*- und *trans*-Tetramethyl-cyclobuten (VIII bzw. IX) führen nach R. CRIGEE und K. NOLL<sup>7)</sup> ausschließlich zum 3,4-Dimethyl-*cis.trans*- bzw. *trans.trans*-hexadien-(2,4) (X und XI)<sup>7a)</sup>.



Die thermische Isomerisierung von 3-Methyl-cyclobuten-(1) (XII) gibt allein *trans*-Pentadien<sup>8)</sup> (XIII). Entsprechend verhalten sich 1,3- und 1,4-Dimethyl-cyclobuten<sup>9)</sup>. Nach R. HUISGEN und H. SEIDL<sup>10)</sup> gilt die Stereospezifität auch für die Thermolyse der beiden *cis.trans*-isomeren Diphenyl-benzocyclobutene XIV.



Man kann die beobachteten Ergebnisse in folgende Regeln zusammenfassen:

1. Die Isomerisierung der monocyclischen Cyclobutene verläuft stereospezifisch.
2. Die Drehung der Substituenten an den  $\beta$ -C-Atomen des Cyclobutens in die aus den 4 C-Atomen des Butadiens gebildete Ebene erfolgt stets im gleichen Uhrzeigersinn.

<sup>5)</sup> M. AVRAM, I. DINULESCU, M. ELIAN, M. FĂRÇAȘU, E. MARICA, G. MATEESCU und C. D. NENITZESCU, Chem. Ber. **97**, 372 [1964]; vgl. auch V. GEORGIAN, L. GEORGIAN und A. V. ROBERTSON, Tetrahedron [London] **19**, 1219 [1963].

<sup>6)</sup> R. CRIGEE, W. HÖRAUF und W. D. SCHELLENBERG, Chem. Ber. **86**, 126 [1953].

<sup>7)</sup> Liebigs Ann. Chem. **627**, 1 [1959]. Die entstehenden Verbindungen wurden seinerzeit als *cis.trans*- bzw. *cis.cis*-Tetramethylbutadiene bezeichnet, wobei die Konfigurationsbezeichnung auf die Lage der Methylgruppen an den Doppelbindungen hinwies.

<sup>7a)</sup> Über die Isomerisierung der 3,4-Dimethyl-cyclobutene-(1) siehe R. E. K. WINTER, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 1207.

<sup>8)</sup> a) E. GILAV und J. SHABTEL, J. org. Chemistry **29**, 257 [1964]; b) H. M. FREY, Trans. Faraday Soc. **60**, 83 [1964].

<sup>9)</sup> H. M. FREY, C. D. MARSHALL und R. F. SKINNER, Trans. Faraday Soc. **1965**, im Druck; wir danken Herrn Dr. FREY für die Überlassung eines Preprints dieser Arbeit.

<sup>10)</sup> Tetrahedron Letters [London] **1964**, 3381.

3. Bestehen, wie bei 3-Methyl-cyclobuten und bei *trans*-3.4-disubstituierten Cyclobutenen zwei mögliche Richtungen für solche Drehungen, so tritt diejenige ein, die im Übergangszustand sterisch am günstigsten ist.

Eine Erklärung für diese ausgesprochene Stereospezifität der Isomerisierung haben soeben WOODWARD und HOFFMANN in einem umfassenderen Rahmen auf der Grundlage von MO-Betrachtungen gegeben<sup>11)</sup>. Danach kann nur durch eine gleichsinnige („conrotary“) Drehung der  $\beta$ -C-Atome am Vierring (zusammen mit den daran stehenden Substituenten) im Übergangszustand eine energiesenkende Überlappung mit den  $\pi$ -Orbitalen der Doppelbindung eintreten, die aus dem großen Unterschied der Aktivierungsenergien bei der Öffnung des Cyclobutenringes (32.5 kcal/Mol)<sup>12)</sup> gegenüber derjenigen des Cyclobutanringes (62.5 kcal/Mol)<sup>13)</sup> gefolgert werden muß. Die gleichsinnige Drehung erklärt aber auch gleichzeitig die großen Geschwindigkeitsunterschiede, die durch die Art und Stellung der  $\beta$ -Substituenten hervorgerufen werden.

## II. Geschwindigkeit

An Cyclobuten selbst und einigen seiner Mono- und Dimethylderivate liegen bereits Messungen in der Gasphase von W. COOPER und W. D. WALTERS<sup>12)</sup> sowie von H. M. FREY<sup>9,14,15)</sup> vor. Die Ergebnisse zeigt Tab. 1.

Tab. 1. Thermische Zersetzung von Cyclobutenen in der Gasphase.  $k_{175}$  z. T. berechnet aus den  $k$ -Werten bei anderen Temperaturen.  $E_A$ : Aktivierungsenergie.  $T_{10^{-4}}$ : berechnete Temperatur, bei der die Geschwindigkeitskonstante  $k = 1 \cdot 10^{-4}$  betragen würde<sup>16)</sup>

Cyclobuten CH <sub>3</sub> in Stellung	$k_{175} \cdot 10^4$ (sec <sup>-1</sup> )	$E_A$ (kcal/Mol)	$T_{10^{-4}}$ (°C)	Lit.
—	17	32.5	145	13)
1	4.6	35.1	155	14)
3	160	31.5	121	8 b)
1.2	1.8	36.0	168	15)
1.3	33	33.0	135	9)
1.4	16	33.4	143	9)

Die Stellung der Methylgruppen übt danach einen deutlichen Einfluß aus, dergestalt, daß Methylgruppen an der Doppelbindung die Stabilität des Vierrings erhöhen, solche in  $\beta$ -Stellung die Stabilität erniedrigen. Den erstgenannten Effekt erklärt FREY<sup>15)</sup> mit der elektronenspendenden Wirkung der Methylsubstituenten. Dadurch wird der C=C-Abstand etwas vergrößert und die Spannung des Cyclobutenringes etwas verringert.

Unsere eigenen Messungen wurden an den flüssigen Substanzen oder in Lösung durchgeführt. Als Methoden dienten je nach dem Einzelfall die Messung der UV-Ab-

<sup>11)</sup> R. B. WOODWARD und R. HOFFMANN, J. Amer. chem. Soc. **87**, 395 [1965]. Damit verlieren früher von uns vertretene Deutungsversuche (z. B. Vortrag auf der Natick-Conference, Oktober 1964) sowie ähnliche anderer Autoren (l. c. <sup>8)</sup> und <sup>9)</sup>) an Überzeugungskraft.

<sup>12)</sup> W. COOPER und W. D. WALTERS, J. Amer. chem. Soc. **80**, 4220 [1958].

<sup>13)</sup> C. T. GENAUX, F. KERN und W. D. WALTERS, J. Amer. chem. Soc. **75**, 6196 [1953].

<sup>14)</sup> H. M. FREY, Trans. Faraday Soc. **58**, 957 [1962].

<sup>15)</sup> H. M. FREY, Trans. Faraday Soc. **59**, 1619 [1963].

<sup>16)</sup> Diese Größe ist zum Vergleich mit solchen Reaktionen wichtig, bei denen die Aktivierungsenergie nicht bestimmt werden kann. Sie bedeutet die Temperatur, bei der die Halbwertszeit einer Reaktion etwa 2 (genau 1.925) Stdn. beträgt.

sorption des entstehenden Diens, die Änderung des NMR-Spektrums oder die gaschromatographische Analyse (GChr) von Ausgangs- und Endprodukt nach bestimmten Zeiten. Die Reaktionen verliefen stets nach 1. Ordnung. Die Geschwindigkeit war, wie Tab. 2 an zwei Beispielen zeigt, von dem Vorhandensein oder der Art des Lösungsmittels praktisch unabhängig.

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten  $k$  ( $\text{sec}^{-1}$ ) der Valenzisomerisierung von *trans*- und *cis*-Tetramethylcyclobuten in Abhängigkeit vom Solvens

Solvens	IX $k_{145} \cdot 10^4$	VIII $k_{175} \cdot 10^4$	Methode
—	4.2	1.1	UV, NMR
Toluol	—	0.94	GChr
Mesitylen	4.26	—	GChr
Diphenyläther	—	0.98	NMR
<i>o</i> -Dichlorbenzol	4.85	1.0	NMR
Nitrobenzol	4.65	—	NMR
Chinolin	4.65	1.19	NMR
Mittel	4.52	1.04	

Tab. 3 enthält die Ergebnisse der Geschwindigkeitsmessungen bei den beiden Tetramethyl-, dem Penta- und dem Hexamethylcyclobuten sowie an *cis*-3,4-Dichlorcyclobuten<sup>5)</sup>.

Tab. 3. Geschwindigkeiten der Valenzisomerisierung von Cyclobutenen in flüssiger Phase

Substanz	$k_{175} \cdot 10^4 (\text{sec}^{-1})$	$E_A (\text{kcal/Mol})$	$T_{10^{-4}} (^\circ\text{C})$	Methode
 IX	56	32.0	130	GChr
 VIII	0.94	35.8	176	GChr
 XV	2.6	34.0	163	GChr
 XVI	0.45	40	185	NMR
 IV	2.8	—	$\sim 165^*)$	GChr

<sup>5)</sup> Die Isomerisierung gelingt nur unter teilweiser Zersetzung und Braunfärbung. Daher war nur die Bestimmung von  $T_{10^{-4}}$  möglich.

Die Zahlenwerte der Tab. 3 erlauben folgende Feststellungen:

1. Der Bereich der Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien ist ungefähr gleich dem von Tab. 1, was bei dem sehr ähnlichen Bautyp der Verbindungen auch zu erwarten war.

2. Unverkennbar ist der Einfluß der sterischen Verhältnisse. Man könnte erwarten, daß VIII mit *cis*-Methylgruppen in  $\beta$ -Stellung schneller als das *trans*-Isomere IX isomerisiert würde, weil bei der Reaktion dieser Verbindung die sterische Behinderung der Methylgruppen verschwindet. Das Gegenteil ist der Fall: Das *trans*-Isomere reagiert 60 mal schneller als die *cis*-Verbindung. Entscheidend für die Geschwindigkeit ist demnach nicht so sehr die sterische Hinderung im Ausgangs- als diejenige im Übergangszustand. Man kann nämlich bei der Drehung der  $\beta$ -C-Atome mit ihren Substituenten, die im Übergangszustand schon eingesetzt haben muß, drei Fälle unterscheiden:

a) Es drehen sich nur zwei H-Atome nach innen (also aufeinander zu). Das ist der Fall bei Cyclobuten, allen Cyclobutenen ohne oder mit *einem*  $\beta$ -Substituenten sowie bei *trans*-Tetramethyl-cyclobuten. Die Aktivierungsenergien liegen hierbei zwischen 32 und 33,5 kcal.

b) Eine Methylgruppe und ein H-Atom müssen sich gegeneinander bewegen, wie bei *cis*-Tetramethyl- und bei Pentamethyl-cyclobuten. Die dadurch bedingte Hinderung wirkt sich in den auf 34—36 kcal erhöhten Aktivierungsenergien aus.

c) Im Übergangszustand kommen sich, wie bei Hexamethyl-cyclobuten, zwei Methylgruppen nahe. Das führt zur Erhöhung von  $E_A$  auf 40 kcal.

3. Der Einfluß der Zahl und Stellung der Methylgruppen, der die Werte von Tab. 1 beherrscht, kommt bei den Verbindungen der Tab. 3 gegenüber den sterischen Verhältnissen kaum zur Wirkung. Bei den Tetramethylverbindungen hebt sich der chemische Einfluß der beiden  $\alpha$ - und der beiden  $\beta$ -Methyle weitgehend auf. Penta- und Hexamethyl-cyclobuten sollten wegen der überschüssigen  $\beta$ -Methylgruppen schneller reagieren. Das ist bei XV gegenüber VIII tatsächlich der Fall. Die sechste Methylgruppe vermindert aber die Geschwindigkeit aus den unter 2c) genannten Gründen.

4. Der elektronische Einfluß der Chloratome scheint ebenfalls relativ gering zu sein; er wird jedenfalls von dem ihrer räumlichen Lage weit überspielt. Bei der Pyrolyse der Diels-Alder-Addukte vom Typ I, die bei etwa 140° erfolgt, überlebt ja nur das *cis*-Dichlor-cyclobuten, während die *trans*-Verbindung bei dieser Temperatur schon vollständig zum Dichlor-butadien isomerisiert wird. Die für die Isomerisierung charakteristische Temperatur  $T_{10-4}$  liegt beim *cis*-Dichlor-cyclobuten mit 165° über der Pyrolysetemperatur des Adduktes. Die erst soeben bekanntgewordene *trans*-Verbindung<sup>16a)</sup> wird sich wie *trans*-Tetramethyl-cyclobuten wegen des sterisch günstigeren Übergangszustandes bei wesentlich niedrigerer Temperatur (schätzungsweise 120°) isomerisieren und entzieht sich daher bei der Pyrolyse einer Isolierung. Hier gewinnt also die Abhängigkeit der Isomerisierungsgeschwindigkeit von der Konfiguration präparative Bedeutung.

## B. VALENZISOMERISIERUNG BICYCLISCHER CYCLOBUTENE

### I. *Bicyclo*[3.2.0]heptene-(6)

Das System des Bicycloheptens, in dem ein Cyclobutenring in der  $\beta$ -Stellung mit einem Fünfring kondensiert ist, zeichnet sich durch eine überraschende Beständigkeit aus. Nach zahlreichen Autoren ist eine Isomerisierung zu Cycloheptadienen meist

<sup>16a)</sup> F. G. EMERSON, L. WATTS und R. PETTIT, J. Amer. chem. Soc. **87**, 131 [1965].

erst bei oder oberhalb von 400° möglich<sup>17,18)</sup>. Wir konnten das an einer Reihe unserer Substanzen bestätigen. Bei der hohen Temperatur verlaufen allerdings die Isomerisierungen meist nicht mehr ohne Neben- und Folgereaktionen, so daß keine exakten Geschwindigkeitswerte gewonnen werden können. Doch läßt sich für die „charakteristische Reaktionstemperatur“  $T_{10^{-4}}$  wenigstens ein unterer Grenzwert angeben. Die linke Spalte von Tab. 4 zeigt einige Beispiele.

Tab. 4. Charakteristische Reaktionstemperaturen für die Valenzisomerisierung von Bicycloheptenen und -octenen

Verbindung	$T_{10^{-4}}$ (°C)	Lit.	Verbindung	$T_{10^{-4}}$ (°C)	Lit.
	> 380	19)		XX	250
	> 380	20)		XXI	350 23)
	> 310	18)			> 380 24)
	XVII	365 21)		XXII	280 23)
	XVIII	> 380 21)			
		270 22)			300–350 25)
	XIX	290 23)			

17) z. B. W. G. DAUBEN und R. C. CARGILL, *Tetrahedron* [London] **12**, 186 [1961]; M. V. EVANS und R. C. LORD, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 3409 [1961]; W. G. DAUBEN, K. KOCH, S. L. SMITH und O. L. CHAPMAN, ebenda **85**, 2616 [1963]; O. L. CHAPMAN, H. G. SMITH und R. W. KING, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 803 [1963]; E. VOGEL, *Liebigs Ann. Chem.* **682**, 1 [1965].

18) W. ADAM, *Chem. Ber.* **97**, 1811 [1964].

19) R. CRIGEE und H. FURRER, *Chem. Ber.* **97**, 2949 [1964].

20) R. CRIGEE, H. HOFMEISTER und G. BOLZ, *Chem. Ber.* **98**, 2327 [1965].

21) R. CRIGEE, U. ZIRNGIBL, H. FURRER, D. SEEBACH und G. FREUND, *Chem. Ber.* **97**, 2942 [1964].

22) J. RIGAUDY und P. COURTOT, *Tetrahedron Letters* [London] **1961**, 95; P. COURTOT, *Ann. Chim.* [13], **8**, 197 [1963].

23) R. ASKANI, *Chem. Ber.* **98**, 2322 [1965].

24) G. BOLZ, *Diplomarb. Techn. Hochschule Karlsruhe* 1964.

25) E. VOGEL, W. FRASS und J. WOLPERS, *Angew. Chem.* **75**, 979 [1963]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 625 [1963]. Die Autoren nehmen die gleichen Gründe für die große Stabilität ihres Kohlenwasserstoffes an, die hier dargelegt werden.

Die beiden unteren Substanzen werden bei ausnahmsweise niederen, aber immer noch um 100° höheren Temperaturen als die monocyclischen Cyclobutene, isomerisiert. „Schuld“ daran ist die Art der Substituenten an den Brückenköpfen, die die zu spaltende Bindung schwächen<sup>26)</sup>.

Alle anderen Vertreter verlangen viel höhere Temperaturen. Dabei ist es gleichgültig, ob der Ring carbo- oder heterocyclisch, ob er gesättigt oder ungesättigt, ob es ein Äther- oder ein Anhydridring ist. Eindrucksvoll zeigt der Unterschied zwischen der leicht spaltbaren Tetramethyl-cyclobuten-carbonsäure und ihrem Anhydrid<sup>18)</sup>, daß das Vorhandensein des zweiten Ringes das für die große Beständigkeit dieser Verbindungen entscheidende Merkmal ist.

Der Grund ist leicht einzusehen. Ein Vierring kann mit einem Fünfring ohne sehr große Spannung nur in *cis*-Stellung kondensiert sein. Würde derselbe Mechanismus herrschen wie bei den Monocyclen, so müßte ein Cycloheptadien-(1.3) mit einer *cis*- und einer *trans*-Doppelbindung entstehen. Eine solche ist aber in einem Siebenring ohne extreme Spannung nicht möglich. Schon der Übergangszustand müßte sehr hohe Energie besitzen. Daher kann der „Konrotationsmechanismus“ hier nicht wirksam werden. Ein „Disrotationsmechanismus“ (Drehung der  $\beta$ -C-Atome in entgegengesetzter Richtung) führt zwar zum Endprodukt mit der richtigen Konfiguration der Doppelbindungen, mangels energiesenkender Überlappungsmöglichkeit im Übergangszustand kann aber die Doppelbindung keinerlei elektronische Hilfe leisten. In der Tat liegen die Reaktionstemperaturen nur wenig tiefer als beim gesättigten Cyclobutan<sup>12)</sup> und bei Bicyclo[3.2.0]heptan, dessen Pyrolyse nach R. J. ELLIS und H. M. FREY<sup>27)</sup> eine Aktivierungsenergie von 60.7 kcal und ein  $T_{10-4}$  von 427° besitzt. Man kann die Aktivierungsenergien grob auf etwa 55–60 kcal schätzen. Daß sie (vielleicht) etwas niedriger liegen als bei Cyclobutan, mag an der etwas größeren Ringspannung des Cyclobuten- gegenüber der des Cyclobutanringes liegen. Den Unterschied hat H. J. DAUBEN<sup>28)</sup> auf 2–3 kcal berechnet. Wenn die Doppelbindung also die Isomerisierung etwas erleichtert, so sind dafür sterische, nicht elektronische Einflüsse verantwortlich.

## II. Bicyclo[4.2.0]octene-(7)

Auch die Valenzisomerisierung der *Bicyclooctene* erfolgt erst bei höheren Temperaturen, wie die rechte Spalte der Tab. 4 lehrt. Der an vierter Stelle stehende Dicarbonsäureester ist wieder eine durch den elektronischen Einfluß der Estergruppen bedingte Ausnahme. Merkwürdig erscheint die relativ niedere Spaltungstemperatur beim unsubstituierten Bicycloocten. Es ist nicht unmöglich, daß hier ein Grenzfall zum Konrotationsmechanismus vorliegt. Das Reaktionsprodukt ist zwar sicher *cis.cis*-Cyclooctadien-(1.3), aber es ist nicht undenkbar, daß das bekannte, wenn auch sehr energiereiche *cis.trans*-Cyclooctadien-(1.3)<sup>29)</sup> das primäre Reaktionsprodukt ist, sich aber unter den Reaktionsbedingungen spontan in das stabilere Isomere umwandelt.

<sup>26)</sup> Über die Erleichterung der Thermolyse von *Cyclobutanen* durch Substituenten mit CO-Gruppen vgl. M. ZUPAN und W. D. WALTERS, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 173 [1964].

<sup>27)</sup> *J. chem. Soc. [London]* **1964**, 4184.

<sup>28)</sup> Privatmittel., wir danken Herrn Professor H. J. DAUBEN sehr für diesen Hinweis.

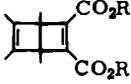
<sup>29)</sup> A. C. COPE und C. L. BUMGARDNER, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 2812 [1956].

Mit zunehmender Größe des *cis*-ankondensierten zweiten Ringes sollte die Isomerisierung immer leichter erfolgen, da eine *trans*-Doppelbindung in den entstehenden Monocyclen immer weniger Spannung mit sich bringen würde. Herstellung und Isomerisierung solcher Bicyclen (auch *trans*-kondensierter) sind geplant.

### III. Bicyclo[2.2.0]hexene-(2)

Ein Cyclobutenring kann mit einem zweiten *Vierring* nur in *cis*-Stellung kondensiert sein. Das Isomerisierungsprodukt, ein Cyclohexadien-(1.3), kann keine *trans*-Doppelbindung enthalten. Ist also die Stabilität dieses Systems, bei dem der Konrotationsmechanismus unmöglich erscheint, ähnlich groß wie bei den Bicycloheptenen? Wie Tab. 5 zeigt, ist das nicht der Fall.

Tab. 5. Valenzisomerisierung von Bicyclo[2.2.0]hexen-Derivaten

Substanz	$E_A$ (kcal)	$T_{10^{-4}}$ (°C)	Lit.	Substanz	$E_A$ (kcal)	$T_{10^{-4}}$ (°C)	Lit.
	XXIII	42	195		XXV	31	85 31)
	XXIV		205			27.7	98 32)
		~100	30)			36	177 33)

Hexamethyl-bicyclohexen und der entsprechende tricyclische Äther (der Fünfring bleibt bei der Isomerisierung erhalten, so daß seine Anwesenheit auf das Geschehen ohne wesentlichen Einfluß ist) werden ähnlich leicht isomerisiert wie manche der monocyclischen Cyclobutene von Tab. 3. Der große Unterschied gegenüber den Vier-Fünf- und Vier-Sechs-Ring-Systemen (Tab. 4) muß an der besonderen Spannung der bicyclischen Bindung als Teil *zwei* gespannter Ringsysteme liegen. Daß die Spannung alleine, d. h. ohne Vorhandensein einer Doppelbindung, eine leichte Valenzisomerisierung ermöglicht, zeigt das Beispiel des gesättigten Bicyclohexans, das unter ähnlichen Bedingungen (zu Diallyl) reagiert<sup>33)</sup>. Daß die beiden genannten Bicyclohexenderivate sogar etwas stabiler sind, mag an der Häufung der Methylsubstituenten liegen, die auch in anderen Fällen Valenzisomere stabilisieren<sup>34)</sup>. Der in Tab. 5 aufgeführte Dicarbonsäureester XXV zeigt wiederum den Einfluß der Estergruppen an den Brückenköpfen.

30) G. J. FONKEN und K. MEHROTRA, Chem. and Ind. 1964, 1025; W. J. DAUBEN und R. M. COATES, J. Amer. chem. Soc. 86, 2490 [1964].

31) D. SEEBACH, Chem. Ber. 97, 2953 [1964].

32) R. CRIGEE und F. ZANKER, Angew. Chem. 76, 716 [1964]; Angew. Chem. internat. Edit. 3, 695 [1964]; F. ZANKER, Dissertat. Techn. Hochschule Karlsruhe 1965.

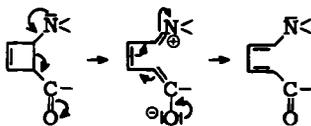
33) C. STEEL, R. ZAND, P. HURWITZ und S. G. COHEN, J. Amer. chem. Soc. 86, 679 [1964].

34) R. CRIGEE, W. D. WIRTH, W. ENGEL und H. A. BRUNE, Chem. Ber. 96, 2230 [1963].

Interessant ist die relative Stabilität des rechts in der Mitte aufgeführten „Dewar-Benzol“-Derivates<sup>32)</sup>. Der Konrotationsmechanismus ist auch hier unmöglich (es müßte ein Benzolring mit einer *trans*-Doppelbindung entstehen!); andererseits kann das Molekül im Übergangszustand noch nicht „wissen“, daß es aromatisch werden und dabei Energie gewinnen kann. Die Ursache für die relativ niedrige Aktivierungsenergie der Isomerisierung muß die besondere Spannung sein, die sich vor allem auf die den zwei Cyclobutenringen gemeinsame bicyclische Bindung auswirkt. Man muß sich wohl vorstellen, daß die Spaltung zu einem sehr kurzlebigen Diradikal führt, dessen Elektronen erst nach einer Gestaltänderung des verbliebenen Ringes mit den  $\pi$ -Elektronen der Doppelbindungen in Wechselwirkung treten können.

Die Kondensation eines Cyclobutenringes mit einem Dreiring ist noch nicht gelungen, doch besteht kein Anlaß, an der Isolierbarkeit auch dieses Systems, zumal bei geeigneter Substitution, zu zweifeln.

Die bisherigen Betrachtungen beziehen sich im wesentlichen auf Kohlenwasserstoffe. Steht in  $\beta$ -Stellung eines Cyclobutens ein starker Elektronendonator oder -acceptor, oder ist gar je ein Substituent beider Gattungen vorhanden, so ist anscheinend noch ein *dritter* Mechanismus der Ringöffnung möglich, bei dem eine Elektronenverschiebung vom Donator zum Acceptor die Lösung der Cyclobutenbindung mit sich bringt. Schematisch könnte ein solcher Weg zu einem Butadien folgendermaßen beschrieben werden:



Die Unbeständigkeit von Amino-cyclobutenen<sup>35)</sup>, Amino-cyclobutencarbonsäuren und ähnlichen Derivaten<sup>36)</sup> könnte so erklärt werden. Doch fehlen noch systematische Untersuchungen der Isomerisierung solcher Verbindungen, besonders im Hinblick auf ihren sterischen Verlauf.

Auch die Besonderheiten der fluorierten Cyclobutene sowie des mit Cyclooctatetraen valenzisomeren Bicyclo[4.2.0]octatriens<sup>37)</sup> sollen außerhalb der Betrachtung bleiben, zumal die zuletzt genannte Reaktion wohl besser als eine durch die Spannung des Cyclobutenringes erleichterte Valenzisomerisierung eines Cyclohexadiens betrachtet wird.

Die Arbeit wurde von der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMIE unterstützt, denen wir herzlichen Dank sagen.

<sup>35)</sup> R. CRIGEE und W. FUNKE, Chem. Ber. **97**, 2934 [1964].

<sup>36)</sup> z. B. K. C. BRANNOCK, R. D. BURPITT, V. W. GOODLETT und J. G. THWEATT, J. org. Chemistry **28**, 1464 [1963]. Die Autoren sehen als Ursache für die leichte Öffnung des Cyclobutenringes in ihren Verbindungen deren nichtebenen Bau an. Vgl. auch O. L. CHAPMAN und D. J. PASTO, J. Amer. chem. Soc. **82**, 3642 [1959].

<sup>37)</sup> R. HUISGEN und F. MIETZSCH, Angew. Chem. **76**, 36 [1964]; Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 83 [1964].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Substanzen wurden nach Literaturangaben hergestellt. In der Vorschrift von R. CRIEGEE und K. NOLL<sup>7)</sup> für die Gewinnung von *cis*- und *trans*-Tetramethylcyclobuten findet sich ein Druckfehler: Statt 27 g sind 37 g LiAlH<sub>4</sub> notwendig; besser noch ist ein 10-proz. Überschuß. Bei der Aufarbeitung liefert die Verwendung von Wasser statt Schwefelsäure ein reineres Produkt.

*Präparative Valenzisomerisierung von cis-3.4-Dichlor-cyclobuten-(1) (IV → V)*<sup>38)</sup>: 2.0 g reines IV wurden 3.5 Stdn. auf 181° erhitzt. Laut Gaschromatogramm war kein Cyclobuten mehr vorhanden. Gaschromatographische Isolierung ergab 1.6 g (80%) reines *cis.trans*-1.4-Dichlor-butadien-(1.3), nach Brechungsindex, UV-Spektrum ( $\lambda_{\max}$  241.5 m $\mu$  (log  $\epsilon$  4.41)) und IR-Spektrum identisch mit der Substanz von H. G. VIEHE und E. FRANCHIMONT<sup>39)</sup>.

*Grobe Abschätzung der T<sub>10-4</sub>-Werte bei hoher Temperatur*: Die für die nicht kinetisch vermessenen Substanzen (s. u.) in den Tabellen 4 und 5 angegebenen Werte wurden in einem 50-ccm-Autoklaven bestimmt, dessen Heizung über ein Eisen/Konstantan-Thermoelement (bei 6 Temperaturen zwischen 100 und 450° geeicht) mit automatischem Regler<sup>40)</sup> gesteuert wurde. Die Schwankung betrug bei 300° etwa  $\pm 2^\circ$ , bei 400° etwa  $\pm 4^\circ$ .

Die Substanzen wurden unter Reinstickstoff eingeschmolzen und das Isomerisierungsgemisch gravimetrisch oder gaschromatographisch analysiert.

*Methodik der kinetischen Messungen*

Die eingesetzten Substanzen und Lösungsmittel wurden durch Umkristallisieren bis zur Schmelzpunktskonstanz oder durch präparative Gaschromatographie gereinigt.

Die Isomerisierungen wurden in einem Hochtemperaturthermostaten<sup>41)</sup> durchgeführt, in dessen Heizstromkreis ein Regelwiderstand geschaltet und so eingestellt wurde, daß das Gerät eine minimale Temperaturschwankung von 0.2 bis 0.3° zeigte. Die angegebenen Temperaturen wurden mit 50°-Bereich-Thermometern gemessen. Die zur Berechnung der Aktivierungsenergie wichtigen Temperaturdifferenzen sind auf  $\pm 0.1^\circ$  genau.

Die Substanzen wurden in Pyrex-Ampullen<sup>42)</sup> unter den üblichen Vorsichtsmaßnahmen unter Reinstickstoff eingeschmolzen und die Ampullen in Intervallen von 2 Min. in den Thermostaten eingesetzt und nach dem Herausnehmen schnell abgekühlt.

*Analyse des Isomerisierungsgemisches*

1. Nach der UV-Methode können solche Isomerisierungen verfolgt werden, bei denen Diene mit scharfem UV-Maximum hoher Extinktion entstehen. Mit einer 1-ccm-Injektionsspritze abgemessene Mengen (auf  $\pm 0.5\%$  genau) einer Lösung des Cyclobutens in n-Hexan oder n-Heptan von bekannter Konzentration wurden in die Ampullen eingeschmolzen<sup>43)</sup> und der Inhalt nach der Reaktion mit demselben Lösungsmittel quantitativ in einen Meßkolben übergeführt und aufgefüllt. Die so erhaltenen Lösungen wurden mit einem Beckman DK 2 Spektralphotometer vermessen und der Gehalt durch Vergleich mit einer Lösung des reinen Diens bestimmt.

<sup>38)</sup> Eine Probe IV wurde uns freundlicherweise von Herrn Professor C. D. NENITZESCU überlassen.

<sup>39)</sup> Chem. Ber. 97, 602 [1964].

<sup>40)</sup> AEG-Geactact-Fallbügelregler.

<sup>41)</sup> Meßgerätewerk Lauda, Type NHT, 7 / Füllung, Spezialöle Ultratherm 250 W und 300 T.

<sup>42)</sup> Länge 10 cm, äußerer Querschnitt 0.7 cm, mit 10 cm langem angeschmolzenem Glasstab als Stiel und zur Beschwingung. Die Ampullen wurden durch ein in den Thermostaten eingesetztes Stativ festgehalten.

<sup>43)</sup> Kontrollversuche zeigten, daß bei den Manipulationen zwischen Füllen, Zuschmelzen und Öffnen der Ampullen kein Substanzverlust eintrat.

*Beispiel: Isomerisierung von XXIV zu 4.5.6.7-Tetramethyl-1.3.3a.7a-tetrahydro-isobenzofuran:* Molarer Extinktionskoeffizient des reinen Diens bei 265 m $\mu$  6150, Lösungsmittel n-Heptan, Konzentration an Ausgangs- und Endprodukt nach Auffüllen auf 250 ccm 8.89 · 10<sup>-4</sup> Mol/l, Schichtdicke 0.5 cm. Aus der gemessenen Extinktion  $E = 0.460$  der Lösung wurde der „scheinbare molare Extinktionskoeffizient“  $\epsilon_s = E/c \cdot d$  berechnet, der durch  $\epsilon$  dividiert den Anteil an Isomerisierungsprodukt zu 0.168 ergibt; es waren daher noch 83.2% Ausgangsprodukt in der Mischung vorhanden.

2. Die *NMR-Spektroskopie* wurde in solchen Fällen zur Analyse des Isomerisierungsgemisches herangezogen, in denen genügend Substanz vorhanden war und Signale von Ausgangs- und Endprodukt weit genug voneinander entfernt lagen. Ein Einwägen der Substanzen ist nicht notwendig. Der Inhalt der Ampullen wurde mit einem Varian A 60 NMR-Spektrometer analysiert, indem jedes Signal dreimal integriert wurde. Die so erhaltenen mittleren Gesamtintegrationshöhen  $H_g$  charakteristischer Signale des Cyclobuten- und des Butadienderivates ergaben die relativen Konzentrationen und damit den Isomerisierungsgrad. Als Lösungsmittel konnten Aromaten verwendet werden, deren Protonensignale nicht störten.

*Beispiel: Isomerisierung von IX zu XI:* Lösungsmittel *o*-Dichlorbenzol. Gesamtintegrationshöhe der Methylprotonensignale: IX: 12.3/ 12.4/ 12.3  $\rightarrow$  12.3 =  $H_g$

$$\text{XI: } 8.8/ 9.1/ 9.0 \rightarrow \frac{9.0}{21.3}$$

$$\text{Gehalt der Mischung an XI: } \frac{9.0 \cdot 100}{21.3} = 42.4\%$$

3. Entstehen bei der Isomerisierung Diene, die keine UV-Absorption haben, und steht für die NMR-Methode nicht genügend Substanz zur Verfügung, so ist die *Gaschromatographie* die Methode der Wahl. Voraussetzung ist, daß man bei einer Temperatur des Einspritzblocks und der Säule arbeiten kann, bei der das Cyclobuten noch nicht isomerisiert. Da man wie bei der NMR-Methode je einen Peak für Ausgangs- und Endprodukt erhält, sollte die Auswertung die gleiche sein (das Verhältnis der Peakflächen ist in beiden Fällen unabhängig von der eingesetzten Menge). Dies gilt aber nur, wenn der Detektor des Gaschromatographen für beide Substanzen gleich empfindlich ist, was nur für qualitative Messungen vorausgesetzt wurde. Durch Verwendung des Lösungsmittels als Vergleichssubstanz<sup>44)</sup> erreicht diese Methode hohe Genauigkeit und gestattet getrennte Bestimmung von Ausgangs- und Endprodukt der Isomerisierung. Dazu wurde die in die Ampullen einzuschmelzende Mischung aus Cyclobuten und Lösungsmittel in einen Perkin-Elmer-Fraktometer F 6 eingespritzt; die Peaks wurden mit einer Schreibgeschwindigkeit von 6 cm/Min. registriert, ausgeschnitten und gewogen<sup>45)</sup>. Das Verhältnis dieser Peakgewichte entspricht dann einem Gehalt von 100% Ausgangsprodukt. Ebenso wurde das Verhältnis der Peakgewichte für das Endprodukt aus dem Inhalt einiger Ampullen, die 20–30 Halbwertszeiten lang erhitzt worden waren, bestimmt. Aus den Gewichten der drei Peaks (Cyclobuten, Butadien, Vergleichssubstanz) eines beliebigen Isomerisierungsgemisches errechnet sich dann der Umsetzungsgrad. Die Konzentration des Cyclobutens in der verwendeten Mischung und deren Menge in der jeweiligen Ampulle brauchen nicht bekannt zu sein, es müssen nur alle Ampullen mit einer Mischung genau gleichen Gehaltes gefüllt sein.

<sup>44)</sup> Dieses Vorgehen wurde von Herrn G. FREUND ausgearbeitet.

<sup>45)</sup> Für den benutzten Meßbereich wurde durch eingewogene Testmischungen gezeigt, daß der Meßfehler bei konstanter ( $\pm 10\%$ ) Einspritzmenge unter 1% lag (Linearität des Anzeigerätes, Homogenität des Papiers, Ausschneidegenauigkeit).

*Beispiel: Reaktion VIII → X: Vergleichssubstanz und Lösungsmittel Toluol. Verhältnis der Peakgewichte der Mischung<sup>46)</sup>:*

Toluolpeak/Peak I = 1 : 0.6633, entspricht 0% Umsatz.

Toluolpeak/Peak II = 1 : 0.6950, entspricht 100% Umsatz.

Isomerisierungsgemisch: Gewicht des Toluolpeaks 404.7 mg, des Peaks I 104.3 mg, des Peaks II 172.5 mg.

Verhältnis Toluolpeak/Peak I = 1 : 0.2575

Toluolpeak/Peak II = 1 : 0.4262

$$\text{Anteil an VIII} = \frac{0.2575}{0.6633} = 0.3882$$

$$\text{Anteil an X} = \frac{0.4262}{0.6950} = 0.6125$$

Der Gehalt an VIII wurde also zu 38.8%, der an X zu 61.3% (Summe 100.1%) gefunden. Man führt somit zwei unabhängige Bestimmungen des Isomerisierungsgrades jeder Mischung durch.

Die Genauigkeit der drei Methoden war bei gleichem Aufwand etwa gleich groß. Die folgende Zusammenstellung zeigt, daß die drei Methoden gut übereinstimmende Werte liefern.

*Reaktion IX → XI*

*UV-Methode:* Umsatz 18–67%, 134.8°.

$k \cdot 10^4$  (sec<sup>-1</sup>): 1.66; 1.60; 1.75; 1.66; 1.55; 1.58 / Mittelwert 1.63

*NMR-Methode:* Umsatz 24–72%, 135.0°.

$k \cdot 10^4$  (sec<sup>-1</sup>): 1.83; 1.78; 1.84; 1.70; 1.65 / Mittelwert 1.76

*Gaschromatographie-Methode:* Umsatz 18–84%, 135.0°.

Aus dem Peak des Ausgangsproduktes bestimmt:

$k \cdot 10^4$  (sec<sup>-1</sup>): 1.63; 1.63; 1.60; 1.69; 1.64 / Mittelwert 1.63

Aus dem Peak des Endproduktes bestimmt: 1.65

$k \cdot 10^4$  (sec<sup>-1</sup>): 1.67; 1.71; 1.70; 1.61; 1.67 / Mittelwert 1.67

*k-Werte und E<sub>A</sub>-Werte für die Isomerisierung der einzelnen Cyclobutene*

Die Aktivierungsenergie wurde nach der Gleichung

$$E_A = \frac{2.303 \cdot 1.986}{10^3} \cdot \frac{\Delta \log k}{\Delta 1/T}$$

zwischen allen  $k$ -Werten der jeweiligen Meßreihe berechnet. Der dabei erhaltene höchste und niedrigste Wert wurde für die Mittelwertbildung nicht verwendet. Die angegebenen Fehlergrenzen stellen die mittlere Abweichung der einzelnen  $E_A$ -Werte vom Mittelwert dar.

1. *trans-Tetramethylcyclobuten, IX → XI*

*UV-Methode* (ohne Lösungsmittel):  $\lambda = 235 \text{ m}\mu$ ,  $\epsilon_{\text{Dien}} 1.64 \cdot 10^4$ , Umsatz 15–88%. Es wurde erst nach der Isomerisierung für die UV-Messung eingewogen.

$T$  (°C)      134.8   140.3   144.75   149.6   154.95

Meßwerte      6      5      5      5      3

$k \cdot 10^4$  (sec<sup>-1</sup>)   1.63   2.9   4.2   6.5   12.7

$E_A = 33.2 \pm 2.0 \text{ kcal/Mol}$

<sup>46)</sup> Die Leitfähigkeitszelle ist in diesem Fall, also für das Dien, um etwa 5% empfindlicher als für das Cyclobuten.

**NMR-Methode:** Lösungen etwa 50-proz.; Lösungsmittel: *o*-Dichlorbenzol (1), Chinolin (2), Nitrobenzol (3). Umsatz 21–86%.

$T(^{\circ}\text{C})$	134.8	135.0	144.75	145.0	145.0	155.05	155.0
Meßwerte	4	5	6	5	5	3	4
Lösungsmittel	(1)	(2)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)
$k \cdot 10^4 (\text{sec}^{-1})$	1.80	1.76	4.85	4.65	4.65	11.5	10.5

$$E_A = 31.3 \pm 1.4 \text{ kcal/Mol}$$

**Gaschromatographie-Methode:** Lösungsmittel und Bezugssubstanz Mesitylen, Umsatz 18–84%. Mischung aus 2 ccm IX und 4 ccm Mesitylen, Reinheit beider Substanzen 99.9%, 2-m-Säule (Silikonfett auf Kieselgur) bei 55°, Einspritzblocktemperatur 90°, Verstärkung 1 : 8, Retentionszeit von IX 6 Min., von XI 22 Min., von Mesitylen 42 Min., Einspritzmenge 2  $\mu\text{l}$ , Gewichtsverhältnis Mesitylenpeak/Peak IX bei 0% Umsatz 1 : 0.480, Mesitylenpeak/Peak XI bei 100% Umsatz 1 : 0.479, Füllung je Ampulle 0.17 ccm.

$T(^{\circ}\text{C})$	120.25	124.9	130.15	135.0	140.0	145.05
Meßwerte	5	5	4	5	5	6
$k \cdot 10^4 (\text{sec}^{-1})$	0.370	0.597	0.996	1.658	2.477	4.265

$$E_A = 32.0 \pm 0.9 \text{ kcal/Mol}$$

$$\Delta H^{\ddagger} 31.2 \text{ kcal/Mol}, \quad \Delta S^{\ddagger} \pm 0 \text{ cal}^{\circ}\text{C}.$$

### 2. *cis*-Tetramethylcyclobuten, VIII $\rightarrow$ X

Das entstehende Dien X zeigt kein UV-Absorptionsmaximum.

**NMR-Methode:** Lösungsmittel: ohne (1), *o*-Dichlorbenzol (2), Diphenyläther (3), Chinolin (4); Umsatz 14–78%. Meßwerte je Temperatur 5.

$T(^{\circ}\text{C})$		175.0			185.0			195.0		
Lösungsmittel	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)	(2)	(3)	(4)
$k \cdot 10^4 (\text{sec}^{-1})$	1.03	0.98	1.19	2.76	2.50	2.52	2.85	5.40	5.45	6.40

**Gaschromatographie-Methode:** Lösungsmittel und Bezugssubstanz Toluol. Umsatz 13 bis 81%. Mischung aus 1.6 ccm VIII und 2.2 ccm Toluol, Reinheit beider Substanzen 99.9%, Füllung je Ampulle 0.15 ccm, 2-m-Säule (Polypropylenglykol auf Sterchamol) bei 60°, Einspritzblocktemperatur 120°, Verstärkung 1 : 8, Retentionszeit von VIII 9 Min., von X 14 Min., von Toluol 21 Min., Gewichtsverhältnis Toluolpeak/Peak VIII 1 : 0.6633, Toluolpeak/Peak X 1 : 0.6950, Einspritzmenge 2.0  $\mu\text{l}$ .

$T(^{\circ}\text{C})$	159.95	166.95	174.80	182.15	192.85
Meßwerte	4	4	5	4	5
$k \cdot 10^4 (\text{sec}^{-1})$	0.238	0.465	0.938	1.81	4.48

$$E_A = 35.8 \pm 0.3 \text{ kcal/Mol}$$

$$\Delta H^{\ddagger} 34.9 \text{ kcal}, \quad \Delta S^{\ddagger} +0.3 \text{ cal}^{\circ}\text{C}.$$

### 3. Pentamethylcyclobuten (XV)

Lösungsmittel und Bezugssubstanz Toluol. Umsatz 17–80%. 5 Meßwerte je Temperatur. Mischung aus 2 ccm XV und 4 ccm Toluol, Füllung je Ampulle 0.20 ccm, 2-m-Polypropylenglykol-Säule bei 65°, Einspritzblocktemperatur 140°, Verstärkung 1 : 8, Retentionszeit XV 10.5 Min., Butadienisomeres 25.5 Min., Toluol 20.5 Min., Gewichtsverhältnis Toluolpeak/Peak XV 1 : 0.5362, Toluolpeak/Peak des Butadiens 1 : 0.5743, Einspritzmenge 2.0  $\mu\text{l}$ .

$T(^{\circ}\text{C})$	151.0	157.0	165.0	171.0	177.0
$k \cdot 10^4 (\text{sec}^{-1})$	0.303	0.534	1.089	1.83	3.15

$$E_A = 34.1 \pm 0.8 \text{ kcal/Mol}.$$

## 4. Hexamethylcyclobuten (XVI)

*NMR-Methode:* Lösungsmittel *o*-Dichlorbenzol, 1:15. Umsatz 10–75%. Meßwerte je Temperatur 5.

$T(^{\circ}\text{C})$	179.4	190.3	199.1
$k \cdot 10^4 (\text{sec}^{-1})$	0.69	2.05	4.60

$E_A = 40 \text{ kcal/Mol.}$

*Gaschromatographie-Methode:* Lösungsmittel *n*-Hexan, 10-proz. Lösung. 1 Meßwert je Temperatur. Ampullenfüllung 0.2 ccm, 8-m-Polyglykolsäule bei 100°, gleiche Detektorempfindlichkeit für Ausgangs- und Endprodukt angenommen (s. Methodik 3).

$T(^{\circ}\text{C})$	179.0	188.0	198.0
$k \cdot 10^4 (\text{sec}^{-1})$	0.5	1.3	3.1

Aus dem Vergleich mit obigen Werten der NMR-Methode ersieht man, daß man nach dieser nur qualitativen gaschromatographischen Methode wenigstens Näherungswerte erhalten kann.

5. *cis*-3.4-Dichlor-cyclobuten-(1) (IV)

Es wurde nur der  $k$ -Wert bei 175° nach der qualitativen Gaschromatographie-Methode (4-m-Säule, Silikonfett auf Kieselgur bei 100°) ohne Vergleichssubstanz ermittelt.

Aus dem Inhalt von drei Ampullen, die bei 175.1° bis zu einem Umsatz von 40.3, 49.5 bzw. 58.6% erhitzt worden waren, ergaben sich die  $k$ -Werte 3.13, 2.54 und  $2.85 \cdot 10^{-4}$ , Mittelwert  $2.8 \cdot 10^{-4} (\text{sec}^{-1})$ .

## 6. Bicyclo[4.2.0]octen-(7) (XX)

*UV-Methode:*  $\epsilon_{\text{Dien}}^{228} = 5.62 \cdot 10^3$ . Lösungsmittel *n*-Heptan. Umsatz 37–72%. Meßwerte je Temperatur 3.

$T(^{\circ}\text{C})$	249.3	253.6	258.2	262.6	268.9	271.9	279.0
$k \cdot 10^4 (\text{sec}^{-1})$	0.97	1.30	1.72	2.38	3.61	4.88	7.04

$E_A = 38.5 \pm 2.1 \text{ kcal/Mol.}$

7. *endo-cis*-Hexamethyl[2.2.0]bicyclo-hexen-(2) (XXIII)

*UV-Methode:*  $\epsilon_{\text{Dien}}^{268} = 6100^{47)}$ , Lösungsmittel *n*-Hexan, 0.0478 *m* Lösung. Umsatz 19 bis 72%.

$T(^{\circ}\text{C})$	179.3	189.3	199.3
Meßwerte	3	3	8
$k \cdot 10^4 (\text{sec}^{-1})$	0.26	0.82	1.79

$E_A = 42 \pm 3 \text{ kcal/Mol.}$

<sup>47)</sup> Bestimmt nach der Methode von GUGGENHEIM, s. K. B. WIBERG, *Phys. Org. Chemistry*, S. 313, J. Wiley and Sons, New York, London, Sidney 1964. [6/65]