

Eine moderne Strömungsapparatur für kinetische Messungen an thermischen Umlagerungen in der Gasphase: Thermolysekinetik neuer Kleinringverbindungen

Lüder-Ulrich Meyer und Armin de Meijere*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,
Tammannstr. 2, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 13. Oktober 1976

Für kinetische Messungen in der Gasphase wird eine Apparatur mit laminarem Strömungsreaktor vorgestellt, die mit sehr geringen Substanzmengen (5–10 mg) auskommt. Testmessungen an der eingehend untersuchten Vinylcyclopropanumlagerung und der Retro-Diels-Alder-Reaktion des Dicyclopentadiens beweisen die Verlässlichkeit der gewonnenen Daten. – Mit der Apparatur wurden die Thermolysen von Diademan (1), Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-dien (3) einschließlich Bildung von *o*-Ethylstyrol (4) und Tetrahydronaphthalin (5), 3,3,4,4-Tetramethyl-1,5-hexadien (6), 1,4-Bis(cyclopropyliden)butan (8), Dispiro[cyclopropan-1,2'-bicyclo[2.2.0]hexan-3',1''-cyclopropan] (10), 2,2,3,3-Tetramethylbicyclo[2.2.0]hexan (11) und 2,2-Dimethylbicyclo[2.2.0]hexan-3-spirocyclopropan (12) untersucht. Alle Reaktionen verlaufen nach Zeitgesetzen erster Ordnung und ergeben die folgenden Arrhenius-Beziehungen: $\ln(k_1) = 33.6 - 31600/RT$, $\ln(k_3) = 34.2 - 35500/RT$, $\ln(k_4) = 33.6 - 35100/RT$, $\ln(k_5) = 33.6 - 36000/RT$, $\ln(k_6) = 29.1 - 33300/RT$, $\ln(k_8) = 22.0 - 26200/RT$, $\ln(k_{10}) = 32.0 - 35200/RT$, $\ln(k_{11}) = 32.0 - 40900/RT$, $\ln(k_{12}) = 32.3 - 39400/RT$. Die kinetischen Isotopieeffekte von 1.4 und 1.1 bei der Bildung von 4 bzw. 5 (gemessen bei 175°C) und die gefundene Differenz $E_4^{\ddagger} - E_5^{\ddagger} \approx 0.1 - 0.9$ kcal/mol sprechen für einen Umlagerungsmechanismus von 3 über ein 1,6-Diradikal, das intramolekular disproportioniert und rekombiniert zu 4 bzw. 5.

A Modern Flow Reactor for Kinetic Measurements of Gasphase Thermal Rearrangements: Thermolysis Kinetics of Some New Small Ring Compounds

An apparatus with a laminar flow reactor is introduced, which serves for kinetic measurements in the gas phase using rather small amounts (5–10 mg) of compounds. Test runs for the well studied vinylcyclopropane rearrangement and the *retro*-Diels-Alder reaction of dicyclopentadiene demonstrate the reliability of the results thus obtained. – The thermolytic rearrangements of the following compounds were studied with this device: diademan (1), dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-diene (3) including the formation of *o*-ethylstyrene (4) and tetrahydronaphthalene 5, 3,3,4,4-tetramethyl-1,5-hexadiene (6), 1,4-bis(cyclopropylidene)butane (8), dispiro[cyclopropane-1,2'-bicyclo[2.2.0]hexane-3',1''-cyclopropane] (10), 2,2,3,3-tetramethylbicyclo[2.2.0]hexane (11) and 2,2-dimethylbicyclo[2.2.0]hexane-3-spirocyclopropane (12). All these reactions followed first order rate laws with the following Arrhenius relationships: $\ln(k_1) = 33.6 - 31600/RT$, $\ln(k_3) = 34.2 - 35500/RT$, $\ln(k_4) = 33.6 - 35100/RT$, $\ln(k_5) = 33.6 - 36000/RT$, $\ln(k_6) = 29.1 - 33300/RT$, $\ln(k_8) = 22.0 - 26200/RT$, $\ln(k_{10}) = 32.0 - 35200/RT$, $\ln(k_{11}) = 32.0 - 40900/RT$, $\ln(k_{12}) = 32.3 - 39400/RT$. The kinetic isotope effects of 1.4 and 1.1 (at 175°C) for the formation of 4 and 5 respectively and the difference $E_4^{\ddagger} - E_5^{\ddagger} \approx 0.1 - 0.9$ kcal/mol strongly favor a mechanism, by which 3 rearranges via a 1,6-diradical to yield 4 and 5 by intramolecular disproportionation and recombination, respectively.

Thermokinetische Untersuchungen an gespannten Kleinringverbindungen gestatten häufig Einblicke in die Umlagerungsmechanismen. Durch Ausführung der Messungen in der Gasphase werden katalytische Einflüsse weitgehend ausgeschaltet. Die hohe Verdünnung des Reaktionsmediums begünstigt einen unimolekularen Reaktionsverlauf.

Für die Messung der Kinetik thermolytischer Reaktionen in der Gasphase werden zahlreiche Reaktorsysteme verschiedener Art vorgeschlagen¹⁾. Die genauesten Ergebnisse erzielt man mit statischen Reaktoren, wie sie z. B. von Frey beschrieben und verwendet werden²⁾. Die Vorteile von Strömungssystemen liegen im geringen Meßzeitaufwand, da damit Reaktionen bei kurzen Halbwertszeiten verfolgt werden können; zudem läßt sich der Substanzverbrauch sehr klein halten. Vedejs und Wu verwendeten neuerdings einen gerührten Strömungsreaktor³⁾, der eine gute Temperaturhomogenität aufweist und selbst bei komplizierten Reaktions-Zeitgesetzen leicht auswertbare Daten liefert. Wenn man auf geringen Substanzverbrauch Wert legt, ist jedoch ein solcher Reaktor für Gasphasenreaktionen schwierig zu konstruieren.

Laminare Strömungsreaktoren vereinigen in sich die entscheidenden Vorteile, bei geringem Meßzeitaufwand mit sehr kleinen Substanzmengen auszukommen, ohne daß sie übermäßig schwer zu konstruieren sind. Der hier beschriebene Reaktor orientiert sich an bewährten Vorbildern^{4, 5)}, bei denen die axiale Diffusion im Reaktorrohr vernachlässigt werden kann. Damit verhält sich der laminare Strömungsreaktor wie eine Kaskade unendlich vieler kleiner statischer Reaktoren, so daß unter geeigneten Betriebsbedingungen die Auswertung der Meßdaten genauso wie beim statischen Reaktor erfolgen darf, wie von Kwart⁴⁾ und Cramers⁵⁾ gezeigt wurde. Der Substanzbedarf bei dieser Meßmethode kann durch Verwendung eines empfindlichen Gaschromatographen als Auswertegerät besonders klein gehalten werden. Die Kombination aus einem laminaren Strömungsreaktor und einem Gaschromatographen läßt ihre Vorteile gerade bei Untersuchungen auf dem Gebiet der hoch gespannten Kleinringverbindungen zur Geltung kommen, da hier oftmals nur geringe Mengen der empfindlichen Substanzen rein zur Verfügung stehen.

Bei der von uns verwendeten Meßanordnung⁶⁾ ist die Möglichkeit gegeben, die Substanzprobe durch einen vorgeschalteten präparativen Gaschromatographen direkt in den Pyrolysereaktor zu leiten; dadurch wird nach der Reinigung eine Zwischenisolierung umgangen, die bei empfindlichen Proben störend sein kann. Außerdem können reine Proben in Lösung vor dem Reaktor in einen Einspritzblock injiziert werden. Nach der Pyrolyse strömen die Reaktionsprodukte in einen angekoppelten analytischen Gaschromatographen, durch den mit Hilfe eines Integrators die Produktzusammensetzung bestimmt wird. Die Trägergasversorgung der Gaschromatographen und des Reaktors (Helium) sind voneinander unabhängig und gestatten es auf einfache Weise, optimale

¹⁾ R. L. Levi, *Chromatographic Rev.*, Vol. 8, Ed. M. Lederer, The Elsevier Publ. Co., Amsterdam 1966.

²⁾ M. C. Flowers und H. M. Frey, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1689.

³⁾ E. Vedejs und E. S. C. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4706 (1975).

⁴⁾ H. Kwart, F. Sarnar und J. H. Olson, *J. Phys. Chem.* **73**, 4056 (1969).

⁵⁾ C. A. M. G. Cramers, Dissertation, Univ. Eindhoven 1967.

⁶⁾ Eine genaue Beschreibung der verwendeten Meßapparatur findet man in: L. U. Meyer, Dissertation, Univ. Göttingen 1976.

Trennbedingungen für die Gaschromatographen einzustellen, während unbeeinflusst davon mit dem Reaktorgasstrom die Kontaktzeit in weiten Grenzen beliebig variiert werden kann.

Der Reaktor besteht aus einem 0,5–1,2 m langen spiralförmig aufgewickelten Rohr mit einem Innendurchmesser von 1–4 mm. Als Rohrmaterial wurde zunächst das von anderen Autoren vorgeschlagene Gold verwendet, das bei Pyrolysereaktionen eine sehr geringe katalytische Aktivität aufweisen sollte^{4, 5)}. Es zeigte sich jedoch hier, daß zumindest bei der Thermolyse gespannter Kleinringkohlenwasserstoffe Gold völlig ungeeignet ist. Metallisches Gold katalysiert bei erhöhten Temperaturen (80–150°C) an diesen Verbindungen in hohem Maße Umlagerungen, die in vielen Fällen zu anderen Produkten führen als die reinen Thermolysereaktionen⁷⁾. Zufriedenstellende Ergebnisse wurden jedoch mit nachbehandeltem Pyrex-Glasrohr erhalten. Die Rohrspirale befindet sich in einem von außen geheizten Aluminiumzylinder, der in ein Isoliergehäuse eingebaut ist. Der Reaktor kann leicht gegen einen anderen ausgewechselt werden, z. B. wenn zur Realisierung langer Kontaktzeiten ein großes Reaktorvolumen erforderlich ist. Zur Messung in der beschriebenen Apparatur sind Substanzen geeignet, die – gegebenenfalls verdünnt mit einem inerten Lösungsmittel – bei Temperaturen bis 250°C unzerlegt in die Gasphase zu bringen sind. Helium als Trägergas hält die hochverdünnten Substanzen weit unterhalb ihrer Normaldruck-Siedetemperaturen im Gaszustand; die hohe Verdünnung verhindert intermolekulare Reaktionen und unterdrückt den Einfluß möglicher Molzahl- bzw. Volumenvergrößerungen bei Zerfallsreaktionen auf die Kontaktzeit. Der sinnvolle Anwendungsbereich liegt bei Temperaturen von 80–600°C für Reaktionen mit Halbwertszeiten von 10 min herab bis zu 1 s. Der Substanzbedarf für eine vollständige kinetische Untersuchung in einem Temperaturbereich von 60°C beträgt höchstens 5–10 mg.

In dieser Strömungsapparatur wurden die thermischen Umlagerungen einiger neuer Kleinringkohlenwasserstoffe gemessen, um nähere Aussagen über die Reaktionsmechanismen machen zu können. Um die Güte der Apparatur zu überprüfen, wurde eine Thermolysereaktion nachgemessen, für die verläßlich genaue kinetische Daten aus Untersuchungen in statischen Reaktoren bekannt waren.

Thermolysekinetik von Vinylcyclopropan, Dicyclopentadien und Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (Vergleichsmessungen)

Die Thermolyse von Vinylcyclopropan, die als Hauptprodukt Cyclopenten neben einer kleinen Menge verschiedener Pentadiene liefert, verlief im untersuchten Temperaturbereich von 400–470°C nach einem Zeitgesetz erster Ordnung. Aus der linearen Abhängigkeit von $\ln(k)$ und $1/T$ (s. Abb. 1) wurden nach dem Arrhenius-Ansatz durch lineare Regression die Aktivierungsparameter gewonnen. Im Rahmen der Meßgenauigkeit stimmen sie sehr gut mit den veröffentlichten Daten anderer Arbeitsgruppen aus statischen Meßverfahren überein (vgl. Tab. 1)⁸⁾.

⁷⁾ L. U. Meyer und A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 497.

⁸⁾ ^{a)} M. C. Flowers und H. M. Frey, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3547. – ^{b)} C. A. Wellington, *J. Phys. Chem.* **60**, 1671 (1962).

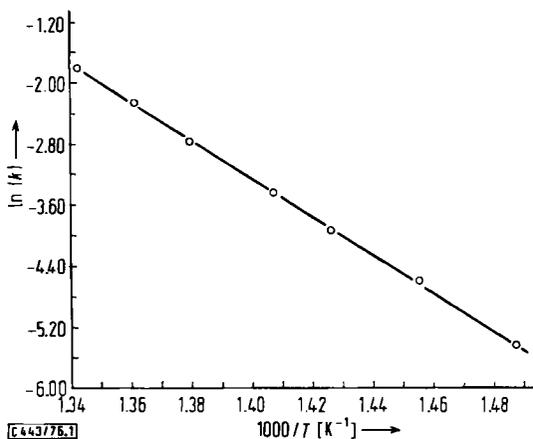


Abb. 1. Arrhenius-Ansatz der Vinylcyclopropan-Thermolyse

Tab. 1. Kinetische Parameter der Vinylcyclopropan-Thermolyse

Gesamtreaktion		Cyclopentenbildung		Lit.
lg(A)	E_a (kcal/mol)	lg(A)	E_a (kcal/mol)	
13.87 ± 0.32	50.0 ± 1.0	—	—	diese Arbeit
—	—	13.5	49.6	8a)
13.72 ± 0.1	50.0 ± 0.3	13.61 ± 0.05	49.7 ± 0.3	8b)

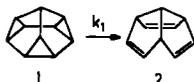
Die Retro-Diels-Alder-Reaktion von Dicyclopentadien wurde bereits von mehreren Autoren untersucht, die Aktivierungsenergien von 33,7–34,5 kcal/mol gefunden haben^{4, 9a)}. Die Messungen in der hier beschriebenen Apparatur ergaben für die Aktivierungsparameter $\ln(k) = (30.9 \pm 0.6) - (34800 \pm 640)/RT$ im Temperaturbereich von 215–263°C. Sie stimmen im Rahmen der Fehler mit den bereits publizierten Werten überein.

Die Thermolyse von Spiro[2.4]hepta-4,6-dien wurde von Kloosterziel und Mitarbeitern in einer Strömungsapparatur mit einem Goldrohr-Reaktor untersucht; sie folgte der Arrhenius-Beziehung $\ln(k) = 29.68 - 43600/RT$ im Temperaturbereich von 345–400°C^{9b)}. In der hier beschriebenen Apparatur mit einem Pyrexglas-Reaktor wurde im Bereich von 355–495°C ebenfalls ein Reaktionsablauf nach erster Ordnung festgestellt; die Auswertung nach Arrhenius führte zu dem Ergebnis: $\ln(k) = (31.8 \pm 0.9) - (46400 \pm 1200)/RT$. Die Unterschiede in den Aktivierungsparametern sind wahrscheinlich auf die verschiedenen Reaktormaterialien zurückzuführen. Durch einen katalytischen Effekt des Goldes, der bei mehreren Kleinringverbindungen deutlich in Erscheinung tritt⁷⁾, kann die im Goldrohr gemessene Aktivierungsenergie dieser Umlagerung zu klein gefunden werden.

⁹⁾ ^{9a)} W. C. Herndon, C. R. Grayson und J. M. Manion, J. Org. Chem. **32**, 526 (1967); J. B. Harkness, G. B. Kistiakowsky und W. H. Mears, J. Chem. Phys. **5**, 682 (1937); B. S. Khambata und W. H. Wassermann, J. Chem. Soc. **1939**, 375; Nature (London) **137**, 496 (1936); G. B. Kistiakowsky und W. H. Mears, J. Am. Chem. Soc. **58**, 1066 (1936). — ^{9b)} H. Kloosterziel, J. W. de Haan und J. M. Krekels, Tetrahedron Lett. **1970**, 2751, 2755.

Thermolyse von „Diademan“

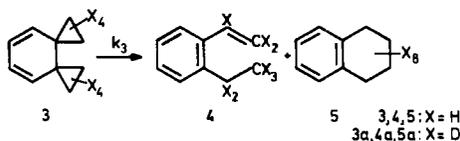
Hexacyclo[4.4.0.0^{2.4}.0^{3.9}.0^{5.7}.0^{8.10}]decan („Diademan“) (1), das als überbrücktes *cis*-Trishomobenzol aufgefaßt werden kann, unterliegt leicht einer thermischen Umlagerung zu Triquinacen (2), einem überbrückten *all-cis*-Cyclononatrien. Diese Umlagerung wurde in der Strömungsapparatur im Temperaturbereich von 128–170°C verfolgt. Sie verläuft nach einem Zeitgesetz erster Ordnung. Die Aktivierungsenergie nach Arrhenius beträgt 31.6 ± 0.6 kcal/mol, der präexponentielle Faktor $\lg(A) = 14.6$. Die positive Aktivierungsentropie von 6.4 ± 0.8 Clausius weist auf eine Geometrie des Übergangszustands hin, die derjenigen des Edukts sehr ähnlich ist.



Der relativ niedrige Wert der Aktivierungsenergie spricht für einen Umlagerungsmechanismus im Sinne einer konzertierten $[\sigma 2_s + \sigma 2_s + \sigma 2_s]$ -Cycloreversion, wie bereits aufgrund kinetischer Messungen in Lösung formuliert wurde¹⁰⁾. Als Ursache für den dabei gefundenen niedrigen Wert von 28 kcal/mol sind katalytische Effekte zu vermuten, denn die Umlagerung von 1 in 2 wird durch Elektrophile wie Protonen und Silberionen beschleunigt¹¹⁾.

Thermolyse von Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-dien (3)

Oberhalb von 120°C lagert sich das Dispirodecadien 3 in *o*-Ethylstyrol (4) und Tetrahydronaphthalin (5) um. Da diese Reaktion überraschend leicht verläuft, sind neben einem radikalischen Mechanismus für diese Umlagerung auch konzertierte Prozesse zu diskutieren¹²⁾.



Die Thermolyse in der Strömungsapparatur verlief für die Gesamtreaktion sowie für die parallelen Teilreaktionen unkatalysiert nach Zeitgesetzen erster Ordnung (s. Tab. 2). Außerdem wurden die kinetischen Isotopieeffekte beider Teilreaktionen an dem [1,1,2,2,5,5,6,6-D₈]Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-dien (3a)¹²⁾ bestimmt. Bei 176°C betrug die Produktzusammensetzung 72.6% 4 (69.0% 4a) und 27.4% 5 (31.0% 5a); bei 224°C war der Anteil von 5 mit 27.8% (5a mit 31.1%) nur geringfügig höher. Eine ähnliche Produktverteilung wurde bei einer Gasphasenpyrolyse im Vakuum bei 400°C gefunden¹²⁾. Die Aktivierungsenergien der beiden Teilreaktionen weisen nur geringfügige Unterschiede auf (vgl. Tab. 2). Als Tendenz ist jedoch erkennbar, daß die Bildung des in kleinerer Menge entstehenden 5 mit einer etwas höheren Aktivierungsenergie als diejenige von 4 verläuft. Dieses Ergebnis ist mit dem bereits ausführlich dis-

¹⁰⁾ A. de Meijere, D. Kaufmann und O. Schallner, *Angew. Chem.* **83**, 404 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 417 (1971); *Tetrahedron Lett.* **1973**, 553.

¹¹⁾ A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1845.

¹²⁾ A. de Meijere, *Chem. Ber.* **107**, 1684, 1702 (1974).

kutierten Mechanismus vereinbar¹²⁾, bei dem nacheinander beide Cyclopropanringe homolytisch zu einem 1,6-Diradikal geöffnet werden, welches durch intramolekulare Disproportionierung und Rekombination **4** bzw. **5** liefern kann. Die Differenz der Aktivierungsenergien für die Disproportionierung und Rekombination von Ethylradikalen beträgt z. B. -0.3 kcal/mol¹³⁾. Für eine radikalische Reaktion spricht auch der kinetische Isotopieeffekt für die intramolekulare Wasserstoffverschiebung zu **4**. Allgemein wurden für Wasserstoffabstraktionen von Alkylradikalen an CH-Bindungen primäre Isotopieeffekte von 1–8 beobachtet¹⁴⁾. Diese Abstraktionsreaktionen weisen jedoch Aktivierungsenergien von nur 2–12 kcal/mol auf¹⁵⁾, so daß ein entsprechender Reaktions-schritt bei der Thermolyse von **3** zu **4** kaum geschwindigkeitsbestimmend sein kann und zum gemessenen Isotopieeffekt nur wenig beiträgt. Tatsächlich ist der Effekt der Reaktion zu **4** mit $k_H/k_D = 1.4$ (175°C) nur geringfügig höher als derjenige der Reaktion zu **5**, der mit $k_H/k_D = 1.1$ (175°C) die Größe eines sekundären Isotopieeffekts aufweist, wie er z. B. bei der Thermolyse von Azoalkanen gefunden wurde¹⁶⁾.

Tab. 2. Kinetische Parameter der thermischen Umlagerung von **3** und **3a**

	Gesamtreaktion		Bildung von		Bildung von	
	3	3a	4	4a	5	5a
Aktivierungsenergie (kcal/mol)	35.5 ± 0.6	35.9 ± 0.7	35.1 ± 0.9	35.7 ± 0.8	36.0 ± 1.2	35.8 ± 1.0
Vorfaktor ($10^{14} \cdot \text{s}^{-1}$)	7.0	8.2	4.1	5.9	3.9	2.4

Die früher gefundene Produktzusammensetzung bei der Thermolyse von **3** in Hexachlorbutadien als Lösungsmittel ist möglicherweise durch eine säurekatalysierte Reaktion verfälscht, da dort im Vergleich zu den Ergebnissen in der Gasphase ein höherer Anteil an **4** beobachtet wurde¹²⁾.

Thermische Umlagerung von 3,3,4,4-Tetramethyl-1,5-hexadien (**6**) und 1,4-Bis(cyclopropyliden)butan (**8**)

Neuerdings ist gezeigt worden, daß die als *Cope*-Umlagerung bekannte Isomerisierung eines 1,5-Hexadiensystems nach verschiedenen Mechanismen verlaufen kann. Maßgebend für den Umlagerungsmechanismus eines gegebenen Systems sind die Temperatur¹⁷⁾ sowie Position und Art von Substituenten¹⁸⁾ am 1,5-Hexadien. Zur Unterscheidung der Mechanismen sind vor allem auch kinetische Kriterien herangezogen worden.

¹³⁾ P. S. Dixon, A. P. Stefani und M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2551 (1963).

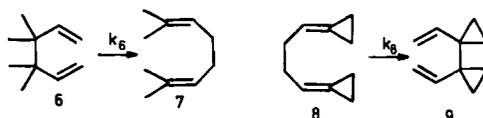
¹⁴⁾ W. A. Pryor in Free Radicals, S. 162, McGraw-Hill Book Comp. N. Y. 1966.

¹⁵⁾ Lit. ¹⁴⁾, S. 161.

¹⁶⁾ ^{16a)} S. Seltzer und F. T. Dunne, J. Am. Chem. Soc. **87**, 2628 (1965). — ^{16b)} S. Seltzer und S. G. Mylonakis, ebenda **89**, 6584 (1967).

¹⁷⁾ ^{17a)} M. J. Goldstein und M. S. Benzon, J. Am. Chem. Soc. **94**, 7147 (1972); M. J. Goldstein und M. R. DeCamp, ebenda **96**, 7356 (1974). — ^{17b)} D. C. Wigfield und K. Taymaz, Tetrahedron Lett. **1975**, 3121.

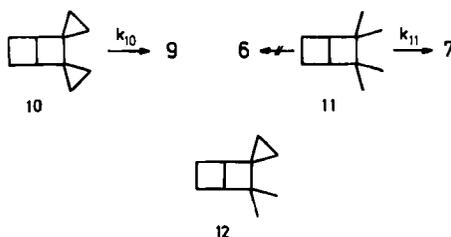
¹⁸⁾ ^{18a)} M. J. S. Dewar und L. E. Wade, J. Am. Chem. Soc. **95**, 291 (1973). — ^{18b)} R. Gompper und W.-R. Ulrich, Angew. Chem. **88**, 298, 300 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 299, 301 (1976).



Die Kinetik der Gasphasenthermolyse des 3,3,4,4-Tetramethyl-1,5-hexadiens (6) und des 1,4-Bis(cyclopropyliden)butans (8) sollte daher Aufschluß darüber geben, wie die Methyl- bzw. Spirocyclopropylgruppen den Mechanismus der Umlagerung beeinflussen. Im Temperaturbereich von 205–253 °C (bzw. 210–259 °C) verliefen die Thermolysen von 6 und 8 jeweils nach einem Zeitgesetz erster Ordnung. Der Arrhenius-Ansatz lieferte für die Geschwindigkeitskonstanten $\ln(k_6) = (29.1 \pm 1.2) - (33300 \pm 1200)/RT$ und $\ln(k_8) = (22.0 \pm 0.7) - (26240 \pm 670)/RT$. Die Aktivierungsenergien und Vorfaktoren liegen in der Größenordnung für *Cope*-Umlagerungen im Sinne einer [3,3]-sigmatropen Reaktion in einem offenkettigen System. Eine ausführliche Interpretation der Daten und Diskussion der Mechanismen findet sich an anderer Stelle¹⁹⁾.

Thermische Umlagerungen von Dispiro[cyclopropan-1,2'-bicyclo[2.2.0]hexan-3',1''-cyclopropan] (10), 2,2,3,3-Tetramethylbicyclo[2.2.0]hexan (11) und 2,2-Dimethylbicyclo[2.2.0]hexan-3-spirocyclopropan (12)

Bicyclo[2.2.0]hexane lagern sich bei relativ niedrigen Temperaturen in offenkettige 1,5-Hexadiene um; die Umlagerung entspricht formal der [2+2]-Cycloreversion eines Cyclobutanrings in zwei Ethyleneinheiten. Für den Mechanismus dieser Reaktion wird der konzertierte $[\sigma_2a + \sigma_2s]$ -Prozeß und der Weg über ein 1,4-Diradikal diskutiert^{20, 21)}.



Eine kinetische Untersuchung der Umlagerungen von 10, 11 und 12 sollte Daten liefern, die möglicherweise neue Gesichtspunkte in diese Diskussion bringen könnten. Da α -ständige Cyclopropylgruppen in geringem Maße auch Radikale stabilisieren²²⁾, sollte sich 10 deutlich leichter umlagern als 11, wenn der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des zweistufigen Mechanismus die Bildung des 1,4-Diradikals ist²³⁾; 12 sollte eine Mittelstellung einnehmen.

Alle drei Thermolysereaktionen verliefen nach Zeitgesetzen erster Ordnung und lieferten die Arrhenius-Ausdrücke $\ln(k_{10}) = (32.0 \pm 0.6) - (35200 \pm 600)/RT(200-247^\circ\text{C})$,

¹⁹⁾ D. Kaufmann, Dissertation, Univ. Göttingen 1975.

²⁰⁾ L. A. Paquette und J. A. Schwartz, J. Am. Chem. Soc. **92**, 3215 (1970).

²¹⁾ M. J. Goldstein und M. S. Benzon, J. Am. Chem. Soc. **94**, 5119 (1972).

²²⁾ J. C. Martin und J. W. Timberlake, J. Am. Chem. Soc. **92**, 978 (1970).

²³⁾ Vgl. hierzu jedoch Lit. ²¹⁾.

$\ln(k_{11}) = (32.0 \pm 0.7) - (40900 \pm 800)/RT(282 - 340^\circ\text{C})$ und $\ln(k_{12}) = (32.3 \pm 1.0) - (39400 \pm 1100)/RT(253 - 299^\circ\text{C})$. Bei nahezu gleichen präexponentiellen Faktoren für **10**, **11** und **12** ist die Aktivierungsenergie für die Tetramethylverbindung **11** deutlich höher als für das Dispirocyclopropylderivat **10**, der Wert für **12** liegt dazwischen. Die Aktivierungsenergie für die Umlagerung des unsubstituierten Bicyclo[2.2.0]hexans ist mit $36.0 \text{ kcal/mol}^{24)}$ ebenfalls um 4.7 kcal/mol niedriger als der Wert für **11**, wobei der Arrhenius-Vorfaktor nur geringfügig niedriger liegt als der für **11**. Auch für 1,4-disubstituierte Bicyclo[2.2.0]hexan-Derivate²⁵⁾ wurde gefunden, daß Methylgruppen in 2(3)-Position des Gerüsts die Aktivierungsenergie der Umlagerung erhöhen²⁶⁾. Diese Befunde und die Ergebnisse für **10**, **11** und **12** sind weniger leicht mit einem Synchronprozeß zu vereinbaren als mit einem zweistufigen Mechanismus, bei dem die Umwandlung der Wannenform des 1,4-Diradikals in die Sesselform²⁴⁾ offenbar mit zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zu rechnen ist. Eine detaillierte Interpretation dieser Befunde wird an anderer Stelle gegeben¹⁹⁾.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (Projekte Me 405/7/9) und vom *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. Lüttke für die Unterstützung durch Institutsmittel.

Experimenteller Teil

Beschreibung der Meßapparatur⁶⁾

Der Ausgang des vorgeschalteten Gaschromatographen mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor, der zur unmittelbaren Reinigung der Probe dient, ist über den Eingang (H) (s. Abb. 2) mit der Meßapparatur verbunden. Reine Proben können, ggf. in Lösung, über den Einspritzblock (O) direkt in die Apparatur injiziert werden. Die zu untersuchende Probe wird über das Umschaltventil (A) in die Vorratsschleife (D) getrieben. Das Ventil (A) wird dann so geschaltet, daß die Probe mit einem konstanten Gasstrom, der vom Strömungsregler (N) geliefert wird, durch den Reaktor (G) strömt. Für Kalibrierungen kann der Reaktor mit dem Ventil (B) kurzgeschlossen werden. Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (F) zeigt an, wann das Thermolysat den Reaktor verlassen hat und in eine weitere Vorratsschleife (E) eintritt. Wenig später zeigt der Detektor (F) mit einem negativen Signal an, daß die Probe die Schleife (E) verläßt; sie strömt dann durch den Ausgang (L) aus. Zur Halbzeit zwischen beiden Detektorsignalen, die bei einem Probelauf gesucht werden muß, befindet sich das gesamte Thermolysat genau in der Mitte der Schleife (E). In diesem Moment oder bereits kurz nach dem Ende des ersten Signals wird das Ventil (C) umgeschaltet, so daß ein weiterer Gasstrom aus dem Strömungsregler (M) das Thermolysat über das geheizte Anschlußrohr (J) durch den nachgeschalteten analytischen Gaschromatographen treibt.

Für die Gasversorgung des Reaktors sowie des analytischen Gaschromatographen (N, M) wurden Siemens-Feindruckregler in Verbindung mit jeweils vierfach umschaltbaren Siemens-Mikrolochblenden verwendet. Diese Regler gewährleisten eine belastungsunabhängige, hochkonstante Strömungsgeschwindigkeit, die in weiten Grenzen gut reproduzierbar eingestellt werden kann (1–100 ml/min und ggf. mehr). Als Gasumschaltventile (A), (B) und (C) wurden Minivalves der Firma Carle verwendet. Sie sind aufgrund ihrer teflonbeschichteten Metallsitze

²⁴⁾ C. Steel, R. Zand, P. Hurwitz und S. G. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 679 (1964).

²⁵⁾ E. N. Cain und R. K. Solly, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7884 (1973); E. N. Cain, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1865; D. Belluš und G. Rist, *Helv. Chim. Acta* **57**, 194 (1974).

²⁶⁾ D. Belluš, persönliche Mitteil.

für Umgebungstemperaturen bis 250°C zugelassen. Alle Rohrleitungen bestehen aus Edelstahl und haben einen Durchmesser von 1/8", an den Ventilen 1/16", an den Vorratsschleifen 1/4". Die Rohrverbindungen wurden mit Edelstahl-Swagelock-Anschlüssen hergestellt. Die Vorratsschleifen (D) und (E) sind in ihrem Inhalt so bemessen, daß sie das gesamte Trägergasvolumen aufnehmen können, das zu einem Peak aus dem vorgeschalteten Gaschromatographen gehört (60–100 ml). Zur Zeitersparnis kann die Schleife (D) durch ein Kurzschlußstück ersetzt werden, wenn die Proben durch den Injektor (O) zugeführt werden. Die Wärmeleitfähigkeitszelle (F) der Firma Gow-Mac, die mit Wolfram-Rhenium-Heizdrähten bestückt ist, wird elektrisch von einem Siemens-Brückengerät 30S versorgt, das mit einer wirksamen Überlastsicherung ausgestattet ist.

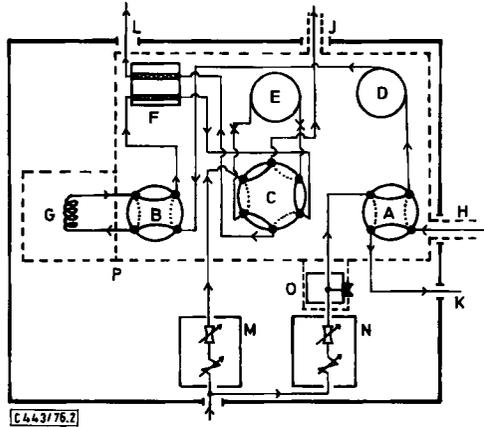


Abb. 2. Gasfluß- und Rohrleitungsschema

A: Umschaltventil zur Wahl der Probenzuführung. – B: Einschaltventil für den Reaktor. – C: Umschaltventil für den Produkttransport aus E in den analytischen Gaschromatographen. – D: Vorratsschleife für das Ausgangsmaterial. – E: Vorratsschleife für das Thermolysat. – F: Wärmeleitfähigkeitszelle. – G: Thermostatisierter Reaktor im separaten Isoliergehäuse. – H: Geheizter Anschluß für den vorgeschalteten Gaschromatographen. – J: Geheizter Anschluß für den nachgeschalteten analytischen Gaschromatographen. – K: Trägergasaustritt des vorgeschalteten Gaschromatographen. – L: Austritt des Reaktorträgergases. – M: Strömungsregler für das Trägergas im analytischen Gaschromatographen. – N: Strömungsregler für das Reaktorträgergas. – O: Geheizter Einspritzblock. – P: Innen thermostatisiertes Isoliergehäuse

Alle Bauteile, die von Substanzproben durchströmt werden, sind in ein Isoliergehäuse aus 19 mm starken Marinite-Platten eingebaut; diese Platten bestehen aus einem feuerfesten Kalk-Silikat-Asbest-Material. Der Innenraum des Gehäuses ist auf Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur thermostatisiert, die zwar bedeutend unterhalb der Reaktionstemperatur liegen müssen, aber verhindern sollen, daß die Substanzen in den Rohrleitungen kondensieren. Die auf dem Gehäuseboden installierten Heizwendeln werden über einen Temperaturregler TP 24 der Firma Haake gesteuert. Dabei handelt es sich um einen vollelektronischen Zweipunktregler mit PID-Verhalten. Als Regelfühler ist ein Pt-100-Platin-Normwiderstand im Luftstrom direkt neben den Heizwendeln installiert. Die Luftwälzung im Gehäuse besorgt ein Tangentiallüfter.

Die Anschlußrohrleitungen (H) und (J), die zu den Gaschromatographen führen, werden durch aufgewickelte, glasseidenisolierte Heizbandagen der Firma Pilz geheizt; elektronische Triac-Leistungsregler dienen zur Einstellung der Heizleistungen. Die Heizpatronen des Siemens-Injektorblocks (O) werden auf die gleiche Weise versorgt. Die Gasaustritte (K) und (L) werden

durch den Block mitbeheizt. Die Anschlüsse dienen zum Anschluß von geeichten Glasbüretten (10, 25 und 50 ml), in denen mit Hilfe von Seifenblasen die Strömungsgeschwindigkeiten gemessen werden.

Alle Temperaturmeßstellen im Gerät sind mit Pt-100-Meßwiderständen bestückt. Für die Widerstands- bzw. Temperaturmessungen stand ein 4-stelliges Digitalohmmeter zur Verfügung, das noch Änderungen von $0.1 \text{ Ohm} \approx 0.3^\circ\text{C}$ anzeigt.

Als präparativer Gaschromatograph für die Vortrennung kann z. B. das Gerät der Firma Varian Typ 920 mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor dienen. Zur Trennung werden gepackte $1/4$ "-Säulen verwendet, die über eine ausreichende Trennleistung verfügen. Der Detektor zeigt Konzentrationen von $0.3 \mu\text{g/ml}$ Trägergas einwandfrei an (entsprechend einer durchschnittlichen Probenmenge von $10 \mu\text{g}$ in 30 ml Peakvolumen).

Die Zusammensetzung des Thermolysats wurde in einem analytischen Gaschromatographen der Firma Siemens Typ L 402 mit einem Flammenionisationsdetektor analysiert. Für die Trennungen wurden gepackte $1/8$ "-Edelstahlsäulen verwendet, jedoch können auch Kapillarsäulen angeschlossen werden. Die Peakflächen der Gaschromatogramme wurden mit dem modernen Digitalintegrator Autolab-Minigrator der Firma Spectra-Physics ausgewertet.

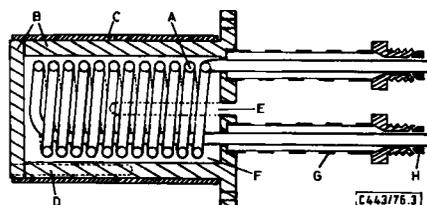


Abb. 3. Schnitt durch den Pyrolysereaktor

A: Glasrohrspirale. — B: Aluminiumzylinder mit Deckel und Flansch. — C: Heizbandagen. — D: Bohrung für Temperaturregelfühler. — E: Rohr für Temperaturmeßfühler. — F: Füllung mit Aluminiumbronze. — G: durchlöcherteres Stahlstützrohr mit Anschlußgewinde. — H: Konische Teflondichtung

Das Glasrohr des Reaktors, das zu einer Spirale von 3.5 cm Außendurchmesser gewickelt wurde, befindet sich in einem Aluminiumzylinder, der von außen mit Heizschellen (Firma Eichenauer, je 170 W) umgeben ist (s. Abb. 3). Die Glasanschlußrohre werden durch den einen Zylinderboden geführt, sind dort mit Wasserglas/Asbestwolle eingekittet und durch angeschraubte Stahlstützrohre gegen Bruch geschützt. Deren Wände sind zur Kühlung der innenliegenden Glasrohre siebartig durchbohrt und tragen die Anschlußgewinde für Stahlrohranschlüsse mit konischen Teflondichtungen. Der Reaktorzylinder ist mit Aluminiumbronze gefüllt. Die Zylinderwand enthält eine Bohrung für den Temperaturregelfühler (Pt-100); etwa in der Zylinderachse ragt eine Rohrhülse in die Reaktorblockmitte, in der der Temperaturmeßfühler (Pt-100) steckt. Der Reaktor ist in ein separates Isoliergehäuse aus Marinite-Platten eingebaut, aus dem nur die Stützrohre mit den Anschlüssen herausragen. Dieses Gehäuse ist mit Cerafelt-Isolierwolle ausgefüllt.

Das Reaktorvolumen wird zweckmäßigerweise durch Wägung bestimmt, indem die Glasspirale in der Pyrolysezone, d. h. bis zum Zylinderboden mit Tetrachlorkohlenstoff gefüllt wird. Vor der ersten Benutzung wird die Glasrohrinnenfläche einen Tag lang mit einer heißen Lösung von Natriumdihydrogenphosphat behandelt; während des Betriebes wird sie von Zeit zu Zeit mit einem Silylierungsreagenz wie Bis(trimethylsilyl)acetamid gespült (in der Gasphase).

Ein Reaktor enthält ein Glasrohr von 3 mm Innendurchmesser in einer Länge von etwa 90 cm, sein Volumen wurde zu 6.387 ml bestimmt; ein weiterer Reaktor hat einen Inhalt von 20.383 ml (Glasrohr von 4.5 mm Innendurchmesser und 1.2 m Länge). Wie von anderen Autoren gezeigt

wurde^{4,5)}, garantieren diese Rohrmaße eine laminare Strömung, bei der die axiale Diffusion vernachlässigbar klein bleibt, so daß für die Moleküle des Reaktanden die Kontaktzeit nicht streut. Voraussetzung dafür ist, daß die Strömungsgeschwindigkeiten in der Größenordnung von 1–50 ml/s bleiben. Dann haben auch die Anwärm- und Abkühlzeiten an den Reaktorenden keinen erkennbaren Einfluß⁴⁾, da das strömende Gas bereits nach 1 cm Rohrlänge die Rohrwandtemperatur auf $\pm 0.1^\circ\text{C}$ angenommen hat²⁷⁾. Die Reaktoren sind bis über 600°C heizbar und weisen Temperaturschwankungen von weniger als $\pm 0.15^\circ\text{C}$ auf; sie werden über einen Haake-Temperaturregler TP 24 geheizt.

Auswertung der Daten

Die Kontaktzeit t wird nach Gl. (1) aus der Strömungsgeschwindigkeit Fl errechnet. Fl wird nach der Seifenblasenmethode bestimmt und muß nach den Gasgesetzen von der Meßraumtemperatur T_m und dem Luftdruck P_m auf die Reaktortemperatur T_r und den Reaktordruck P_r umgerechnet werden.

$$t = \frac{V}{Fl} \cdot \frac{T_m}{T_r} \cdot \frac{P_r}{P_m} \quad (1)$$

Der Quotient P_r/P_m entspricht dem Überdruck im Reaktor, der vom Strömungswiderstand im gesamten Rohrleitungssystem abhängt. Er kann mit Hilfe einer Eichkurve bestimmt werden, die durch eine Reihe von Meßpunkten entsteht, indem man beim Reaktor über ein T-Stück ein wassergefülltes U-Rohrmanometer anschließt und den Überdruck bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten mißt. Der Quotient wird nicht größer als 1.01. Das Reaktorvolumen V sollte wegen der thermischen Ausdehnung des Rohrmaterials korrigiert werden.

Die Geschwindigkeitskonstante k der Reaktion, mit der das Edukt abnimmt, wird nach Gl. (2)

$$k = 1/t \cdot \ln(c_0/c) \quad (2)$$

$$k_z = \frac{k \cdot c_z \cdot f_z}{c_0 - c} \quad (3)$$

aus der Anfangskonzentration c_0 und der Konzentration c nach der Kontaktzeit t berechnet. Die Konzentrationen werden gaschromatographisch ermittelt. c kann der zugehörigen Peakfläche gleichgesetzt werden; in dem Fall bestimmt man c_0 aus der Flächensumme der Edukt- und Produktpeaks, wobei eine Eichung des Flammenionisationsdetektors erforderlich ist; oder man setzt dem Reaktanden eine inerte Referenzsubstanz zu, wobei sich c_0 bei kurzgeschlossenem und c bei offenem Reaktor aus dem Peakflächenverhältnis von Edukt- zu Referenzpeak ergeben.

Wenn Parallelreaktionen erster Ordnung untersucht werden, errechnet sich die Geschwindigkeitskonstante k_z einer Reaktion, mit der ein Produkt zunimmt, nach Gl. (3), wobei k , c_0 und c die Größen für das Edukt aus Gl. (2) sind, c_z ist der Wert für die Konzentration (Fläche, ggf. auf Referenz bezogen) des Produkts, f_z ist der Flächenvergleichsfaktor des Detektors zwischen Produkt- und Eduktpeak, der in einer separaten Eichmessung gefunden werden muß.

Fehlerbetrachtung

Der gesamte relative Standardfehler der Geschwindigkeitskonstanten in Gl. (2) wird für $c/c_0 = 0.5$ nach Gl. (4) berechnet. dc_0/c_0 ist der relative Standardfehler der Anfangskonzentration (etwa 1–2%), der durch die Mittelung von Einzelmessungen gewonnen wird. $(dk/k)_n$ ist die rein statistische Standardabweichung der Geschwindigkeitskonstanten (etwa 1–7%) vom

$$\frac{dk}{k} = \sqrt{\left(\frac{dt}{t}\right)^2 + \left(\frac{dk}{k}\right)_n^2 + \left(\frac{dc_0}{c_0 \cdot \ln 2}\right)^2} \quad (\text{etwa } 2-10\%) \quad (4)$$

²⁷⁾ H. Grober, S. Erk und U. Grigull, Fundamentals of Heat Transfer, McGraw-Hill Book Comp., N. Y. 1961.

Mittelwert der individuellen Meßwerte, der die Fehler aufgrund von Temperaturinkonstanz und chromatographischer Auswertung beinhaltet. dt/t ist der relative Standardfehler der Kontaktzeit t , der nach Gl. (5) errechnet wird.

$$\frac{dt}{t} = \sqrt{\left(\frac{dV}{V}\right)^2 + \left(\frac{dFl}{Fl}\right)^2 + \left(\frac{dT_m}{T_m}\right)^2 + \left(\frac{dT_r}{T_r}\right)^2 + \left(\frac{dP}{P}\right)^2} \quad (\text{etwa } 0.2-0.6\%) \quad (5)$$

Die Temperatur- und Druckmeßfehler liegen unter 0.1% und können vernachlässigt werden. dV/V stellt den Reaktorvolumenfehler dar (etwa 0.1%), dFl/Fl den Standardfehler der Strömungsgeschwindigkeit (etwa 0.1–0.6%), der aus der Mittelung von einzelnen Messungen stammt und den Volumenfehler der Büretten sowie den Zeitmeßfehler enthält.

Aus Gl. (6) kann der relative Standardfehler dk_z/k_z der Geschwindigkeitskonstanten k_z (s. Gl. (3)) bestimmt werden, ebenfalls für $c/c_0 = 0.5$ bezogen auf das Edukt. Dabei stellt dk/k den nach Gl. (4) errechneten Wert für die Eduktabnahme dar, dc_0/c_0 s. Gl. (4). $(dk_z/k_z)_{st}$ ist die

$$\frac{dk_z}{k_z} = \sqrt{\left(\frac{dk}{k}\right)^2 + \left(\frac{df_z}{f_z}\right)^2 + \left(\frac{dk_z}{k_z}\right)_{st}^2 + \left(\frac{2dc_0}{c_0}\right)^2} \quad (\text{etwa } 4-12\%) \quad (6)$$

rein statistische Standardabweichung von k_z vom Mittelwert der individuellen Meßwerte nach Gl. (3) (etwa 2–10%).

Die Thermolysereaktionen sollten nur im Bereich von $c/c_0 = 0.8-0.2$ gemessen werden, da außerhalb dieses Bereichs der Meßfehler durch die chromatographische Auswertung einen zu großen Einfluß auf die Geschwindigkeitskonstante gewinnt.

Dem Strömungssystem wohnen systematische Fehler inne, die man im einzelnen nicht genau erfassen kann. Neben der axialen Diffusion, die zu einer Streuung der Kontaktzeiten führt, gehört zu diesen Fehlern der temperatur- und kontaktzeit-abhängige Unterschied zwischen dem statisch gemessenen Reaktorvolumen und dem Volumen des strömenden Gases, auf das die gemessene Reaktionstemperatur tatsächlich einwirkt. Durch konstruktive Maßnahmen lassen sich diese Fehler weitgehend unterdrücken^{4,5}. Die Güte einer Strömungsapparatur läßt sich leicht überprüfen, indem man damit Thermolysereaktionen nachmißt, von denen verläßlich genaue kinetische Daten mit statischen Reaktoren bestimmt wurden.

Allgemeine Angaben über die Ausführungen der kinetischen Messungen

Für die hier beschriebenen kinetischen Messungen wurde an der Strömungsapparatur kein vorgeschalteter Gaschromatograph benutzt, alle Proben wurden direkt in den Injektorblock der Apparatur injiziert. Zur Messung wurde von der gaschromatographisch gereinigten Probestanz eine 5proz. Lösung, wenn nicht anders erwähnt, in handelsüblichem Benzol p. a. hergestellt; der Lösung wurden als chromatographische Referenzsubstanz 3–4% eines inerten Kohlenwasserstoffs (z. B. alkylierter Aromat) zugesetzt, dessen Flüchtigkeit bzw. Retentionszeit im Gaschromatographen den entsprechenden Eigenschaften der Probestanz ähnlich sein sollte. Die Reinheit handelsüblicher Produkte reichte aus. In den Fällen, wo als Referenzsubstanz oder Lösungsmittel n-Pentan oder n-Hexan verwendet wurde, mußten höhersiedende Anteile gaschromatographisch entfernt werden. Von der Meßlösung wurden 0.1–0.2 μ l pro Messung injiziert. Die Referenzsubstanz sowie die Trennbedingungen im angeschlossenen analytischen Gaschromatographen wurden so gewählt, daß in dem zu integrierenden Chromatogramm die Peaks für Edukt, Produkte und Referenz gut aufgelöst einzeln erschienen. Zur Trennung dienen 1/8"-Edelstahlsäulen. Als stationäre Phasen benutzte man FFAP, Silicongummi SE 30 und Siliconöl OV 101; als Trägermaterial wurde Chromosorb W-AW-DMCS 80/100 mesh verwendet. Unter den bei den einzelnen Versuchsbeschreibungen genannten Bedingungen betrug die Laufzeit eines Chromatogramms 10–20 min. Als Trägergas diente Helium. Die Integration erfolgte

automatisch durch einen elektronischen, digital arbeitenden Autolab-Minigrator der Firma Spectra-Physics.

Der Pyrolyseofen enthielt in allen hier beschriebenen Fällen den 6.387 ml-Pyrexglasreaktor, dessen Oberfläche mit Bis(trimethylsilyl)acetamid deaktiviert war; als Trägergas für die Pyrolyse diente ebenfalls Helium. Die Strömungsgeschwindigkeit zur Kontaktzeitberechnung wurde in einem Bürettenrohr mit Hilfe von Seifenblasen gemessen; 6–10 Einzelbestimmungen wurden jeweils gemittelt. Bei einer gegebenen Kontaktzeit wurden je 3–4 Messungen durchgeführt, pro Meßtemperatur wurde bei 3–4 Kontaktzeiten gearbeitet. Die Kinetik wurde in Temperaturintervallen von etwa 10°C verfolgt, wobei ein Bereich von 40–60°C überstrichen wurde.

Die Verbindungen 1, 3, 3a, 6, 8, 10, 11 und 12 standen durch Arbeiten von Kaufmann und de Meijere zur Verfügung^{10, 12, 19)}.

Thermolyse von Vinylcyclopropan⁸⁾

Lösungsmittel: ohne; Referenz: n-Hexan; GC-Trennbedingungen: Säule 5.3m – 15% OV101, 50°C, Trägergas (Tr.-G.): 60 ml/min.

Tab. 3a. Meßwerte und Geschwindigkeitskonstanten der Vinylcyclopropan-Thermolyse. (c/c_0 bzw. k sind bereits gemittelte Werte aus 3–4 Einzelbestimmungen)

Raumtemp. 23.8°C, Vol. 6.413 ml

Temp. [K]	F_l [ml/min]	t [s]	c/c_0	$k \cdot 10^2$ [s ⁻¹]
672.4	3.29	51.5	0.801	0.431
	2.23	76.0	0.728	0.436
	1.70	99.9	0.664	0.410
687.2	4.98	33.5	0.718	0.984
	4.34	38.3	0.675	1.010
	1.95	85.3	0.432	0.984
701.2	18.60	8.78	0.839	2.00
	7.82	20.8	0.666	1.95
	4.83	33.4	0.532	1.89
710.6	18.5	8.68	0.751	3.33
	10.0	16.0	0.601	3.18
	6.02	26.7	0.435	3.12
725.0	21.7	7.28	0.610	6.36
	12.8	12.2	0.469	6.18
	8.59	18.4	0.315	6.29
734.7	44.57	3.52	0.715	10.1
	30.97	5.05	0.589	10.5
	18.12	8.62	0.401	10.6
744.5	53.14	2.91	0.618	16.5
	35.78	4.32	0.504	15.9
	22.12	7.00	0.322	16.2

Thermolyse von Dicyclopentadien^{4, 9a)}

Lösungsmittel: Cyclohexan; Referenz: *tert*-Butylbenzol; GC-Trennbedingungen: Säule 1.6m – 3% SE 30, 50°C, Tr.-G.: 45 ml/min.

Tab. 3b. Geschwindigkeitskonstanten der Thermolyse von Dicyclopentadien

Temp.	488.2	497.8	507.4	517.0	526.7	536.2	K
$k \cdot 10^2$	0.688	1.26	2.51	4.95	8.72	17.0	s^{-1}
	± 0.026	± 0.05	± 0.09	± 0.15	± 0.22	± 0.6	

Thermolyse von Spiro[2.4]hepta-4,6-dien^{9b)}

Lösungsmittel: n-Pentan; Referenz: Cycloheptan; GC-Trennbedingungen: Säule 4m – 3% SE 30, 50°C, Tr.-G.: 50 ml/min.

Tab. 4. Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierung von Spiro[2.4]hepta-4,6-dien

Temp.	628.6	638.4	647.8	658.3	667.9	K
$k \cdot 10^2$	0.573	1.02	1.76	3.06	5.10	s^{-1}
	± 0.033	± 0.03	± 0.07	± 0.04	± 0.08	

Thermolyse von Diademan (1)

Lösungsmittel: n-Pentan; Referenz: 1,2,4,5-Tetramethylbenzol; GC-Trennbedingungen: Säule 0.8m – 3% SE 30, 50°C, Tr.-G.: 35 ml/min.

Tab. 5. Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierung von 1

Temp.	401.0	411.9	422.5	433.0	443.5	K
$k_1 \cdot 10^2$	0.263	0.736	1.92	4.75	11.9	s^{-1}
	± 0.014	± 0.010	± 0.13	± 0.21	± 0.3	

Thermolyse von Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-dien (3)

Lösungsmittel: Benzol; Referenz: 1,2,4-Trimethylbenzol; GC-Trennbedingungen: Säule 1.5m – 3% FFAP, 60°C, Tr.-G.: 45 ml/min.

Tab. 6. Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierung von 3 zu 4 und 5

Temp.	448.9	458.6	468.1	477.9	487.6	496.9	K
$k_3 \cdot 10^2$	0.377	0.871	1.90	4.12	8.79	17.7	s^{-1}
	± 0.016	± 0.029	± 0.05	± 0.07	± 0.11	± 0.4	
$k_4 \cdot 10^2$	0.275	0.652	1.41	3.03	6.37	12.7	s^{-1}
	± 0.031	± 0.041	± 0.09	± 0.17	± 0.24	± 0.5	
$k_5 \cdot 10^2$	0.100	0.216	0.481	1.08	2.40	4.90	s^{-1}
	± 0.016	± 0.021	± 0.043	± 0.09	± 0.17	± 0.33	

Tab. 7. Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierung von 3a zu 4a und 5a

Temp.	449.7	459.4	468.9	478.7	488.5	497.8	K
$k_{3a} \cdot 10^2$	0.306	0.687	1.54	3.35	7.24	14.7	s^{-1}
	± 0.029	± 0.025	± 0.05	± 0.08	± 0.20	± 0.2	
$k_{4a} \cdot 10^2$	0.208	0.485	1.10	2.35	5.05	10.2	s^{-1}
	± 0.014	± 0.030	± 0.08	± 0.09	± 0.18	± 0.4	
$k_{5a} \cdot 10^2$	0.0970	0.201	0.442	0.993	2.19	4.56	s^{-1}
	± 0.0100	± 0.018	± 0.026	± 0.066	± 0.12	± 0.24	

Thermolyse von [1,1,2,2,5,5,6,6-D₈]Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-dien (3a)

Lösungsmittel: Benzol; Referenz: 1,3-Diethylbenzol; GC-Trennbedingungen: Säule 1.5 m – 3% FFAP, 50°C, Tr.-G.: 50 ml/min.

Thermolyse von 3,3,4,4-Tetramethyl-1,5-hexadien (6)

Lösungsmittel: Benzol; Referenz: 1,3,5-Trimethylbenzol; GC-Trennbedingungen: Säule 1.6 m – 3% SE 30, 50°C, Tr.-G.: 40 ml/min.

Tab. 8. Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierung von 6

Temp.	477.9	487.6	497.2	506.9	516.5	526.1	K
$k_6 \cdot 10^2$	0.238	0.474	0.964	1.68	3.23	6.07	s^{-1}
	± 0.022	± 0.034	± 0.087	± 0.14	± 0.23	± 0.43	

Thermolyse von 1,4-Bis(cyclopropyliden)butan (8)

Lösungsmittel: Benzol; Referenz: *tert*-Butylbenzol; GC-Trennbedingungen: Säule 1.6 m – 3% SE 30, 65°C, Tr.-G.: 40 ml/min.

Tab. 9. Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierung von 8

Temp.	483.6	493.4	503.0	512.4	522.3	531.9	K
$k_8 \cdot 10^2$	0.500	0.895	1.47	2.37	3.80	6.10	s^{-1}
	± 0.020	± 0.037	± 0.08	± 0.04	± 0.16	± 0.19	

Thermolyse von Dispiro[cyclopropan-1,2'-bicyclo[2.2.0]hexan-3',1''-cyclopropan] (10)

Lösungsmittel: Benzol; Referenz: *tert*-Butylbenzol; GC-Trennbedingungen: Säule 1.6 m – 3% SE 30, 50°C, Tr.-G.: 45 ml/min.

Tab. 10. Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierung von 10

Temp.	473.5	485.2	497.0	508.2	520.1	K
$k_{10} \cdot 10^2$	0.452	1.17	2.78	6.02	13.0	s^{-1}
	± 0.015	± 0.04	± 0.10	± 0.26	± 0.3	

Thermolyse von 2,2,3,3-Tetramethylbicyclo[2.2.0]hexan (11)

Lösungsmittel: Benzol; Referenz: 1,3-Diethylbenzol; GC-Trennbedingungen: Säule 1.6 m – 3% SE 30, 65°C, Tr.-G.: 40 ml/min.

Tab. 11. Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierung von 11

Temp.	555.3	564.8	574.3	584.2	593.8	603.6	613.2	K
$k_{11} \cdot 10^2$	0.615	1.19	2.26	4.03	6.90	12.3	20.7	s^{-1}
	± 0.045	± 0.07	± 0.08	± 0.14	± 0.22	± 0.3	± 0.6	

Thermolyse von 2,2-Dimethylbicyclo[2.2.0]hexan-3-spirocyclopropan (12)

Lösungsmittel: Cyclohexan; Referenz: 1,3-Diethylbenzol; GC-Trennbedingungen: Säule: 1.6 m – 3% SE 30, 50°C, Tr.-G.: 40 ml/min.

Tab. 12. Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierung von 12

Temp.	526.7	538.0	549.4	561.1	572.4	K
$k_{12} \cdot 10^2$	0.523 ± 0.022	1.03 ± 0.06	2.42 ± 0.18	5.46 ± 0.23	10.0 ± 0.6	s^{-1}

[443/76]