

Kinetik und Enthalpie der Isomerisierung von Benzobicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien

Wolfram Grimme* und Ulrich Heinze

Institut für Organische Chemie der Universität Köln,
Greinstr. 4, D-5000 Köln 41

Eingegangen am 28. Oktober 1977

Kinetik und Enthalpie der thermischen Isomerisierung von Benzobicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien (Hemi-Dewar-Naphthalin) (3) zu Naphthalin wurden in Lösung bestimmt durch UV-Spektroskopie bzw. durch temperaturprogrammierte Kalorimetrie. Die erhaltenen Standardbildungsenthalpien für 3 [$\Delta H_f^\circ = (95.4 \pm 1.9)$ kcal/mol] und für den Übergangszustand der Reaktion [$\Delta H_i^\circ = (118.5 \pm 1.9)$ kcal/mol] deuten auf das intermediäre Auftreten des 1,4-Dihydronaphthalin-1,4-diyldiradikals hin.

Kinetics and Enthalpy of Isomerization of Benzobicyclo[2.2.0]hexa-2,5-diene

The kinetics and enthalpy of the thermal isomerization of benzobicyclo[2.2.0]hexa-2,5-diene (hemi Dewar naphthalene) (3) have been determined in solution by UV spectroscopy and temperature programmed calorimetry, respectively. The standard enthalpies of formation obtained for 3 [$\Delta H_f^\circ = (95.4 \pm 1.9)$ kcal/mol] and for the transition state of the reaction [$\Delta H_i^\circ = (118.5 \pm 1.9)$ kcal/mol] point to the intermediacy of the 1,4-dihydronaphthalene-1,4-diyldiradical.

Die thermische Umlagerung von Bicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien (Dewar-Benzol)¹⁾ wie die seiner benzo-²⁾ und naphthokondensierten³⁾ Derivate zu den entsprechenden Aromaten verläuft leicht und einheitlich. Dieser auf den ersten Blick nicht überraschende Befund – der Verlust an Spannungs- und der Gewinn an Resonanzenergie machen die Reaktion stark exotherm – beansprucht das Interesse der theoretischen Chemie, da sich bei der Orbitalkorrelation⁴⁾ von Edukt und Produkt HOMO und LUMO kreuzen, der Prozeß also „verboten“ ist. *M. J. S. Dewar et al.*⁵⁾ haben mittels MINDO/3-Rechnungen für die Stammverbindung die Potentialfläche im Bereich der Umwandlung berechnet und einen detaillierten Reaktionsverlauf angegeben. Danach passiert das Bicyclohexadien einen unsymmetrischen, auf Seiten des Edukts liegenden Übergangszustand und bildet ein Diradikaloid mit einigem geometrischen Spielraum. Erst diese Spezies erfährt sodann unter geringem Energieaufwand die „verbotene“ Orbitalisomerisierung über das Cyclohexa-1,4-dien-2,5-diyldiradikal und fällt steil in den Potentialtopf des Benzols. Zusätzlich wird diese Potentialfläche im Bereich des Diradikaloids geschnitten von der

¹⁾ ^{1a)} *E. E. van Tamelen, S. P. Pappas und K. L. Kirk, J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6092 (1971). –

^{1b)} *R. Breslow, J. Napierski und A. H. Schmidt, ebenda* **94**, 5906 (1972).

²⁾ *R. N. McDonald, D. G. Frickey und G. M. Muschik, J. Org. Chem.* **37**, 1304 (1972).

³⁾ *N. C. Yang, R. V. Carr, E. Li, J. K. McVey und S. A. Rice, J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2297 (1974).

⁴⁾ ^{4a)} *R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969). – ^{4b)} *H. C. Longuet-Higgins und E. W. Abrahamson, J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2045 (1965).

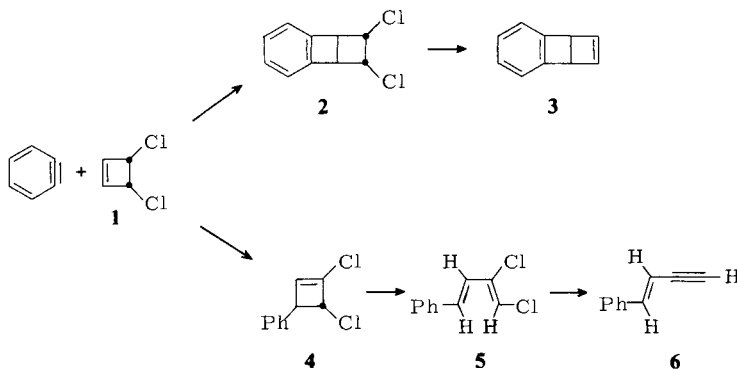
⁵⁾ ^{5a)} *M. J. S. Dewar, S. Kirschner und H. W. Kollmar, J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7579 (1974). –

^{5b)} *M. J. S. Dewar und S. Kirschner, J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 463.

des 1. elektronisch angeregten Triplettzustands, so daß durch intersystem crossing auf chemischem Weg der T_1 -Zustand des Benzols bevölkert werden kann. Experimentell wird das vorgeschlagene Reaktionsprofil durch den Nachweis gestützt, daß das gebildete Benzol tatsächlich in geringem Maße im Triplettzustand entsteht⁶⁾. Die Frage, ob bei der Isomerisierung der Grundzustand des nicht delokalisierten, wannenförmigen Cyclohexa-1,4-dien-2,5-diyldiradikals erreicht wird, bleibt offen, da die Standardbildungsenthalpie des Dewar-Benzols nicht genügend genau bekannt ist.

Die Form des für die Stammverbindung berechneten Reaktionsprofils sollte auch für die kondensierten Dewar-Benzole gelten. Wir haben deshalb die Standardbildungsenthalpie für den Übergangszustand des Benzobicyclo[2.2.0]hexa-2,5-diens (**3**) bestimmt, um zu entscheiden, ob dieser Bezugspunkt – wie berechnet – über dem Grundzustand des zugehörigen Diradikals liegt. Das Ausweichen auf das Benzoanalogue bringt den Vorteil, daß die Verbindung bei der Messung der Umlagerungsenthalpie nicht verdampft.

Benzobicyclohexadien (Hemi-Dewar-Naphthalin, **3**) wurde auf beschriebenen Wege²⁾ durch (2 + 2)-Cycloaddition von Dehydrobenzol an *cis*-3,4-Dichlorcyclobuten und anschließende Chloreliminierung hergestellt. Dabei fällt im ersten Schritt neben dem Cycloadditionsprodukt **2** das isomere 1,2-Dichlor-4-phenylbutadien (**5**) im Verhältnis 3 : 1 an. Seine Entstehung wird durch die konkurrierende En-Reaktion zum 2,3-Dichlor-4-phenylcyclobuten (**4**) erklärt, das sich anschließend electrocyclisch öffnet. Die aufgrund NMR-spektroskopischer Daten (s. Experimenteller Teil) für **5** abgeleitete (*E,Z*)-Konfiguration steht mit dieser Bildungsweise im Einklang, da im ersten Schritt *trans*-konfiguriertes Cyclobuten **4** entsteht⁷⁾, dessen Öffnung konrotatorisch abläuft^{4a)}. Die anschließende Chloreliminierung des Gemisches aus **2** und **5** mit Dinatriophenanthren in Dimethoxyethan liefert Hemi-Dewar-Naphthalin und (*E*)-1-Phenyl-but-1-en-3-in (**6**)⁸⁾ sowie eine geringe Menge durch Umlagerung entstandenes Naphthalin.



⁶⁾ P. Lechtken, R. Breslow, A. H. Schmidt und N. J. Turro, J. Am. Chem. Soc. **95**, 3025 (1973).

⁷⁾ Zur Stereochemie der En-Reaktion s.: L. M. Stephenson und D. L. Mattern, J. Org. Chem. **41**, 3614 (1976), und dort zitierte frühere Arbeiten.

⁸⁾ ^{8a)} K. Eiter und H. Oediger, Liebigs Ann. Chem. **682**, 62 (1965). – ^{8b)} H. Igeta, T. Tsuchiya und T. Nakai, Tetrahedron Lett. **1969**, 2667.

Durch Niederdruckchromatographie an mit 1,3,5-Trinitrobenzol imprägniertem Kieselgel bei 0°C läßt sich das Reaktionsgemisch in die Komponenten auftrennen. Die Reinheit des für die nachfolgenden Messungen eingesetzten Hemi-Dewar-Naphthalins wurde anhand des bei -20°C aufgenommenen NMR-Spektrums (Abb. 1) überprüft.

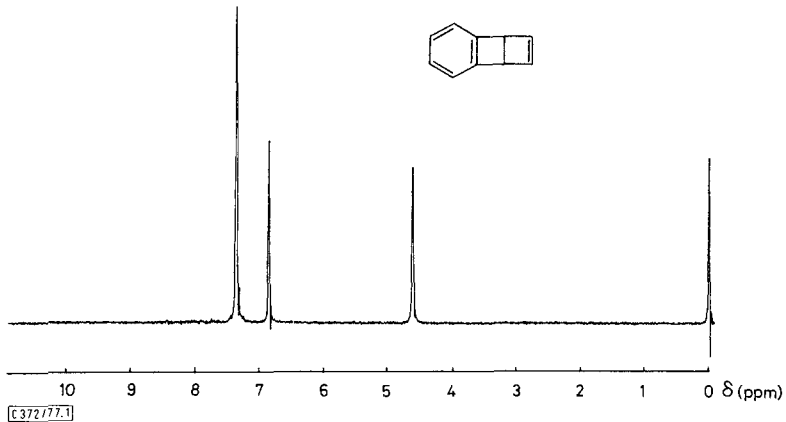


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum von Benzobicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien (3) (-20°C, CFCl_3 , 90 MHz, TMS intern)

Kinetische Messung

Die Umlagerung von Hemi-Dewar-Naphthalin in Naphthalin wurde in n-Heptan-Lösung bei fünf Temperaturen zwischen 55.8 und 61.4°C im UV-Spektrometer (PMQ 3, Carl Zeiss, Oberkochen) kontinuierlich verfolgt. Als Zelle diente eine doppelwandige Polarimeterküvette mit Quarzfenstern ($d = 5$ cm, $V = 3.4$ ml, Perkin-Elmer Corp., Norwalk), die mit Wasser aus einem Umwälzthermostaten auf konstanter Temperatur

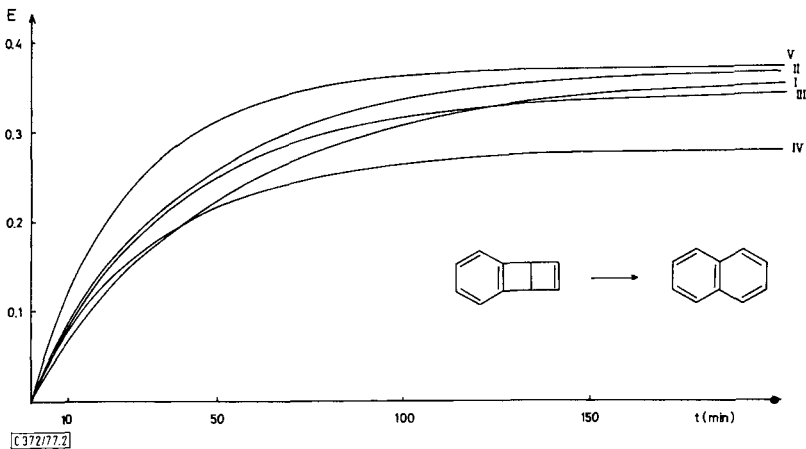


Abb. 2. Zeitliche Zunahme der Naphthalin-Extinktion E bei $\lambda = 326$ nm während der Umlagerung von Hemi-Dewar-Naphthalin (3) in n-Heptan. Die Kurven sind entsprechend den Versuchs-Nr. in Tab. 1 bezeichnet

gehalten wurde. Das Gerät registrierte bis zur vollständigen Umlagerung die Zunahme der Naphthalinextinktion $E = \log(I_0/I)$ bei $\lambda = 326$ nm. Die erhaltenen Kurven sind in Abb. 2 wiedergegeben; ihnen wurden jeweils mindestens zwölf Wertepaare (t, E) entnommen und diesen die Geschwindigkeitsgleichung $\ln(E_{\infty}/E_{\infty} - E) = k \cdot t$ nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angeglichen. Auf die gleiche Weise wurden aus den erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k die Parameter der Arrhenius-Gleichung ermittelt.

Tab. 1. Kinetische Daten der Hemi-Dewar-Naphthalin-Umlagerung

Versuchs-Nr.	I	II	III	IV	V
$T(^{\circ}\text{C})$	55.8	57.65	58.4	59.5	61.4
$k \cdot 10^4 (\text{s}^{-1})^{\text{a)}}$	3.24 ± 0.05	3.94 ± 0.05	4.25 ± 0.05	4.83 ± 0.05	5.94 ± 0.05
$\sigma \cdot 10^4 (\text{s}^{-1})^{\text{b)}}$	± 0.01	± 0.01	± 0.03	± 0.02	± 0.02
$E_a (\text{kcal/mol})^{\text{a, b)}}$		$23.68 \pm 0.62; \sigma = \pm 0.33$			
$\log A^{\text{a, b)}}$		$12.30 \pm 0.40; \sigma = \pm 0.22$			
$\Delta H^{\ddagger} (\text{kcal/mol})^{\text{a, b)}}$		$23.02 \pm 0.62; \sigma = \pm 0.32$			
$\Delta S^{\ddagger} (\text{Clausius})^{\text{a, b)}}$		$-4.44 \pm 1.84; \sigma = \pm 1.0$			

^{a)} Die Fehlergrenzen ergeben sich aus den Ungenauigkeiten in der Messung von t , E und T nach der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung.

^{b)} Standardfehler der linearen Regression mit einer unabhängigen Variablen. Standardfehler und Fehlergrenzen entsprechen einer Gaußverteilung.

Die aus den in Tab. 1 zusammengestellten Daten ermittelte Halbwertszeit für 3 bei 38°C , $t_{1/2} = 5.39$ h, übertrifft die zuvor angegebene²⁾ um 1.43 h.

Kalorische Messung

Die Isomerisierungswärme des Hemi-Dewar-Naphthalins wurde in ca. 0.35 m Squalanlösung mit einem Differentialkalorimeter (DSC 1, Perkin-Elmer Corp., Norwalk) bestimmt. Wegen der geringen thermischen Stabilität der Verbindung erfolgten Substanzeinwaage und Messung in einem Kühlraum bei -5°C . Die Probenlösung und reines Squalan als Referenz wurden in offenen Silbertiegeln mit einer Aufheizgeschwindigkeit von $16^{\circ}\text{C}/\text{min}$ von 17° auf 137°C gebracht und die Differenz der dazu erforderlichen Wärmeflüsse $\Delta\dot{Q}$ registriert. Durch Rückwägen der Tiegel wurde sichergestellt, daß während der Thermolyse weder Substanz noch Lösungsmittel verdampft waren. In

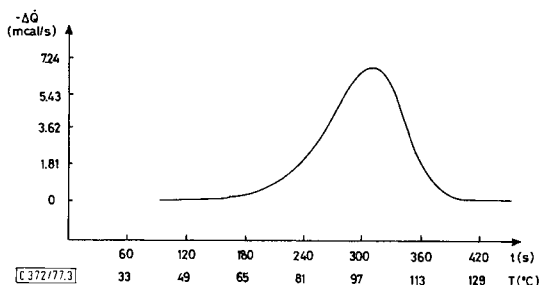


Abb. 3. Thermogramm der Hemi-Dewar-Naphthalin-Umlagerung von Versuch Nr. VI in Tab. 2

Abb. 3 ist ein typisches Thermogramm wiedergegeben, das die Isomerisierungswärme durch die Fläche unter dem von der Grundlinie abweichenden Teil des Kurvenzuges anzeigt. Ihre Bestimmung durch Ausschneiden und Wiegen von Xerox-Kopien sowie durch elektronische Integration erbrachte dieselben Werte (Minigrator, Spectra-Physics, Santa Clara).

Die Ergebnisse einer Versuchsreihe sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Ge Eichet wurde das Kalorimeter anhand der Schmelzwärmen von Benzophenon (23.5 cal/g⁹⁾), Triphenylmethan (21.3 cal/g¹⁰⁾), Indium (6.80 cal/g¹¹⁾) und Zinn (14.24 cal/g¹²⁾) sowie der kombinierten Umwandlungs- und Schmelzwärmen von Docosan (59.4 cal/g¹³⁾) und Dotriacontan (60.35 cal/g¹⁴⁾). Während die Vermessung von jeweils einer Substanz mit einem relativen Standardfehler von 0.9% möglich ist, der im wesentlichen auf Wägefehlern beruht, ist der aus den sechs angegebenen Substanzen gemittelte Eichfaktor mit einem relativen Standardfehler von 2.9% behaftet. Die Präzision unserer Messungen wird demnach deutlich durch die ungenügend genau bekannten Schmelzwärmen der Eichsubstanzen beeinträchtigt.

Tab. 2. Kalorische Daten der Hemi-Dewar-Naphthalin-Umlagerung

Versuchs-Nr.	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Einwaage (mg)	2.06	2.09	1.01	1.72	1.52	1.60	1.45
-Q (mcal)	957.0	982.4	459.4	796.4	714.8	737.9	665.0
-ΔH _f (cal/g)	464.6	470.1	454.9	463.0	470.3	461.2	458.6
-ΔH̄ (cal/g)			463.2 ± 14.9				

Die so bestimmte Isomerisierungswärme $\Delta H_f = -(59.37 \pm 1.91)$ kcal/mol ist die Differenz der Bildungswärmen von Hemi-Dewar-Naphthalin und Naphthalin in 0.35 M Squalanlösung bei einer mittleren Temperatur von 99°C, die der der maximalen Wärmenentwicklung entspricht. In Anbetracht des ihr anhaftenden Fehlers darf diese Differenz auch für die Standardbildungswärmen in der Gasphase übernommen werden, da sich isomere Kohlenwasserstoffe nur wenig in ihren Verdampfungswärmen und Wärmekapazitäten unterscheiden. So nimmt z. B. die Differenz zwischen den Standardbildungswärmen von Toluol und Cycloheptatrien von 31.9 kcal/mol¹⁵⁾ in der Gasphase beim Übergang in die flüssige Phase um nur 0.2 kcal/mol ab. Ausgehend vom Naphthalin mit $\Delta H_f^0 = (36.05 \pm 0.25)$ kcal/mol¹⁶⁾ ergibt sich somit für das Hemi-Dewar-Naphthalin die Standardbildungsenthalpie in der Gasphase zu $\Delta H_f^0 = (95.4 \pm 1.9)$ kcal/mol.

⁹⁾ Mittelwert der Bestimmungen durch: ^{9a)} G. Tammann, Z. Phys. Chem. (Leipzig) **29**, 64 (1899). — ^{9b)} K. Stratton und J. R. Partington, Philos. Mag. **43**, 436 (1922) [Chem. Zentralbl. **1922** I, 1163]. — ^{9c)} L. E. Steiner und J. Johnston, J. Phys. Chem. **32**, 934 (1928).

¹⁰⁾ Mittelwert der Bestimmungen durch: ^{10a)} G. S. Parks und H. M. Huffman, Ind. Eng. Chem. **23**, 1138 (1931) [Chem. Zentralbl. **1931** II, 3086]. — ^{10b)} M. E. Spaght, S. B. Thomas und G. S. Parks, J. Phys. Chem. **36**, 882 (1932).

¹¹⁾ W. A. Roth, I. Meyer und H. Zeumer, Z. Anorg. Allg. Chem. **214**, 314 (1933).

¹²⁾ O. Kubaschewski, Z. Elektrochem. **54**, 275 (1950).

¹³⁾ A. A. Schaerer, C. J. Busso, A. E. Smith und L. B. Skinner, J. Am. Chem. Soc. **77**, 2017 (1955).

¹⁴⁾ Mittelwert der Bestimmungen durch: ^{14a)} G. S. Parks und R. D. Rowe, J. Chem. Phys. **14**, 507 (1946). — ^{14b)} M. G. Broadhurst, J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A **66**, 241 (1962).

¹⁵⁾ J. D. Cox und G. Pilcher, Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds, S. 152, Academic Press, London und New York 1970.

¹⁶⁾ Siehe das unter ¹⁵⁾ zitierte Werk, S. 170.

Diskussion der Ergebnisse

Übernimmt man als Reaktionsprofil für die Umlagerung des Hemi-Dewar-Naphthalins die von Dewar et al.⁵⁾ für das Dewar-Benzol berechnete Form (Abb. 4), so ist diese durch das Hauptmaximum des Übergangszustands, ein breites von einem Diradikaloid eingenommenes Hochplateau und ein Nebenmaximum charakterisiert. Letzteres stellt das abgewinkelte, nicht delokalisierte 1,4-Dihydronaphthalin-1,4-diyldiradikal (7) dar, das die „verbotene“ HOMO-LUMO-Orbitalisomerisierung erfährt und steil zum Naphthalin abfällt.

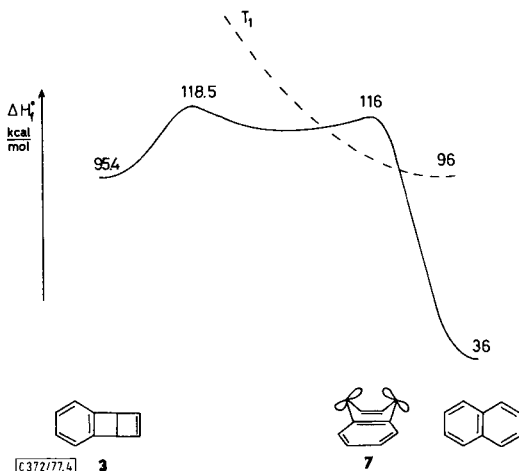


Abb. 4. Reaktionsprofil der Hemi-Dewar-Naphthalin-Umlagerung

Die Bildungsenthalpie dieses Diradikals läßt sich abschätzen aus der des 1,4-Dihydronaphthalins [$\Delta H_f^0 = (33 \pm 1) \text{ kcal/mol}^{16)}$], der des Propan [$\Delta H_f^0 = -(24.8 \pm 0.1) \text{ kcal/mol}^{17)}$] und der des Isopropylradikals [$\Delta H_f^0 = (16.7 \pm 1) \text{ kcal/mol}^{18)}$]. Unter der Annahme, daß sich der Energieanstieg von 41.5 kcal/mol beim Übergang vom Propan zu seinem sek. Radikal bei der Ausbildung anderer sek. Radikale aus den zugehörigen Kohlenwasserstoffen wiederholt, beträgt die Bildungsenthalpie des nicht delokalisierten 1,4-Dihydronaphthalin-1,4-diyldiradikals (7) $\Delta H_f^0 = 33 + 2 \times 41.5 = 116 \text{ kcal/mol}$.

Mit diesem Wert ist ein Bezugspunkt auf dem Reaktionsprofil bekannt, ein zweiter, nämlich der Übergangszustand, ergibt sich aus unseren Messungen: Die Summe aus Reaktionsenthalpie ΔH_r und Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger legt ihn zu $59.4 + 23.1 = 82.5 \text{ kcal/mol}$ über dem Niveau des Naphthalins fest, so daß die Bildungsenthalpie des Übergangszustands $\Delta H_f^0 = 36 + 82.5 = 118.5 \text{ kcal/mol}$ beträgt.

Die erhaltenen Werte für das Haupt- und Nebenmaximum des Reaktionsprofils stimmen sehr gut mit seiner berechneten Form überein und stützen seine Herleitung. Sie machen zugleich deutlich, daß der leichte und einheitliche Ablauf der Isomerisierung nicht durch „verbotenes“ Ausstrahlen der zu gewinnenden aromatischen Resonanzenergie

¹⁷⁾ Siehe das unter ¹⁵⁾ zitierte Werk, S. 140.

¹⁸⁾ W. Tsang, Int. J. Chem. Kinet. 1, 245 (1969) [Chem. Abstr. 71, 21506a (1969)].

auf den Übergangszustand bewirkt wird, sondern durch die hohe Bildungsenthalpie des Edukts und die attraktive Stabilisierungsmöglichkeit für das intermediäre Diradikal 7. Zum Nachweis des Plateaus zwischen Übergangszustand und Nebenmaximum bleibt zu zeigen, daß es hier zum Schnitt mit der Potentialfläche des ersten angeregten Triplettzustandes kommt, daß also zu einem geringen Teil durch intersystem crossing angeregtes Naphthalin entsteht. Die energetischen und geometrischen Voraussetzungen hierfür sind gegeben, da Triplett-Naphthalin nur um ca. 60 kcal/mol¹⁹⁾ über dem Grundzustand liegt und wie Triplett-Benzol^{5a)} abgewinkelt sein dürfte; wegen seiner geringeren Energie ist der Nachweis jedoch nicht mit der für das Triplett-Benzol entwickelten Methode⁶⁾ möglich.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, und dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt/Main, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Zur Aufnahme der Spektren dienten die folgenden Geräte: Varian-NMR-Spektrometer EM-390, Finnigan-GC/MS-Spektrometer 3200, Perkin-Elmer-IR-Spektrophotometer 283 und Beckman-UV-Spektrometer 25; die Elementaranalyse besorgte das Mikroanalytische Laboratorium F. und E. Pascher, Bonn.

exo-cis-5,6-Dichlorbenzobicyclo[2.2.0]hex-2-en (**2**)²⁾: 8.9 g (60 mmol) Benzoldiazonium-2-carboxylat²⁰⁾ werden unter Argon in 100 ml absol. Dioxan suspendiert und mit 27.1 g (220 mmol) *cis-3,4-Dichlorcyclobuten*²¹⁾ versetzt. Innerhalb von 1.5 h erwärmt man die Suspension auf 50°C und beläßt dort, bis nach 4.5 h eine klare Lösung entstanden ist. Nach Abziehen des Lösungsmittels und überschüssigen Dichlorcyclobutens i. Vak. wird der dunkle Rückstand mit siedendem Ether digeriert und mit Methylenchlorid über Kieselgel (200 g) vorgereinigt. Das Eluat hinterläßt 3.7 g eines gelben Öls, das laut NMR-Analyse zu 35% aus dem gesuchten **2** besteht (Ausb. 11%), neben 1,2-Dichlor-4-phenylbutadien (**5**) und größeren Mengen an Biphenylen. Das Verhältnis der beiden Dichloride **2**:**5** beträgt 3.2. Durch wiederholte Sublimation (50°C, 0.02 Torr) und Chromatographie mit CCl₄ an Aluminiumoxid (Aktivität 1, 200 g) wird ein farbloses festes Produkt erhalten, in dem **2** zu 70% angereichert ist und das zur Weiterverarbeitung eingesetzt wird. Aus einer Probe (160 mg) lassen sich durch zweimalige Niederdruckchromatographie mit Pentan an Kieselgel (65 g, Korngröße 40–63 µ) die beiden Dichloride **5** und **2** nacheinander rein gewinnen.

5: Schmp. 80°C. – MS (80 eV): *m/e* = 202 (2.5%, M⁺), 200 (16%, M⁺), 198 (25%, M⁺), 128 (100%, M⁺ – Cl₂). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.5–7.2 (m, 5 arom. H), 7.02 (AB-Halbspektrum, *J* = 15 Hz, 4-H), 6.75 (AB-Halbspektrum, *J* = 15 Hz, 3-H), 6.48 (s, 1-H). – IR (KBr): ν = 3060, 3015 (m, Ar–H und =CH), 1623 (w, C=C), 1565, 1490 (m, arom. C–C), 954 (s, $\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$), 868, 768, 688 cm⁻¹ (s, Ar–H).

C₁₀H₈Cl₂ (199.1) Ber. C 60.33 H 4.05 Cl 35.62 Gef. C 60.31 H 4.04 Cl 35.70

¹⁹⁾ N. J. Turro, *Molecular Photochemistry*, S. 70, W. A. Benjamin, Inc., New York und Amsterdam 1967.

²⁰⁾ F. M. Logullo, A. H. Seitz und L. Friedman, *Organic Synthesis*, Bd. 48, S. 12, J. Wiley and Sons, Inc., New York und London 1968; die Verbindung wird wegen ihrer Explosionsgefahr dioxanfeucht und ungereinigt eingesetzt, die Mengenangabe bezieht sich auf eine angenommene 90proz. Reinheit.

²¹⁾ R. Pettit und J. Henery, *Organic Synthesis*, Bd. 50, S. 36, J. Wiley and Sons, Inc., New York und London 1970.

2: Schmp. 74–75°C. – Das ¹H-NMR-Spektrum stimmt mit der Literatur²⁾ überein.

Benzobicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien (**3**)²⁾: Die Lösung von 3.6 g Phenanthren (20 mmol) in 30 ml absol. Dimethoxyethan (DME) wird im Eisbad unter Argon mit 1.2 g (52 mmol) Natriumspänen 0.5 h gerührt. Anschließend drückt man mittels Argon die entstandene dunkelgrüne Lösung von Dinatriophenanthren durch ein Glasrohr mit Glaswollestopfen in die gerührte, eisgekühlte Lösung von 1.4 g **2** (70proz. neben **5**, gemeinsam 7 mmol) in 30 ml absol. DME. Die Reaktionslösung wird 0.5 h bei 0°C und 0.5 h bei Raumtemp. gerührt, mit 150 ml feuchtem Ether hydrolysiert, mit vier 75-ml-Portionen Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Einengen am Rotationsverdampfer i. Vak. bei 0°C wird der zähflüssige Rückstand (4 g) sublimiert (25°C, 10⁻⁵ Torr). Dabei schlägt sich auf dem –25°C kalten Finger des Sublimators bzw. in der nachgeschalteten, –196°C kalten Kühlfalle eine leicht bewegliche Flüssigkeit nieder (0.46 g), die laut NMR-Analyse zur Hälfte aus dem Hemi-Dewar-Naphthalin **3** besteht (Ausb. 37%). Diese wird in 50-mg-Portionen durch charge transfer-Chromatographie an mit 10% *s*-Trinitrobenzol imprägniertem Kieselgel^{2,2)} (65 g, Korngröße 40–63 μ) aufgetrennt unter Kühlung der Säule (15 × 250 mm) und des Fraktionssammlers mit Eiswasser. Das mit 2 atü aufgepumpte Laufmittel Isopentan eluiert nacheinander Benzobicyclo[2.2.0]hexadien (**3**), Naphthalin und 1-Phenylbut-1-en-3-in (**6**).

3: ¹H-NMR (CFCl₃, –20°C): δ = 7.28 (s, 4 arom. H), 6.77 (s, 5-, 6-H), 4.57 (s, 1-, 4-H), übereinstimmend mit der Literatur²⁾.

6: ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.4–7.2 (m, 5 arom. H), 6.97 (AB-Halbspektrum, *J* = 16.5 Hz, 1-H), 6.04 (dublettiertes AB-Halbspektrum, *J* = 16.5 und 2 Hz, 2-H), 2.87 (d, *J* = 2 Hz, 4-H), übereinstimmend mit der Literatur^{8b)}. – UV (Hexan): λ = 226 (sh, ε = 9500), 273 (20300), 302 nm (sh, 4800).

²⁾ R. G. Harvey und M. Halonen, *J. Chromatogr.* **25**, 294 (1966).