

Umlagerungen freier Radikale, VII<sup>1)</sup>

## Elektrocyclische und sigmatrope Umlagerungen des Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Radikals

Reiner Sustmann\* und Fritz Lübke

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,  
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 10. März 1978

Durch Abstraktion eines allylischen Wasserstoffatoms aus Bicyclo[3.1.0]hex-2-en (**1**) läßt sich das bicyclische Allylradikal **2** erzeugen. Eine Ringöffnung zum Cyclohexadienylradikal **3** konnte in Lösung ESR-spektroskopisch bis +70°C nicht beobachtet werden. Die Produktanalyse einer Thermolyse (130°C) von Di-*tert*-butylperoxid in Gegenwart von **1** erwies mit dem Auftreten von Benzol die grundsätzliche Möglichkeit zur elektrocyclischen Ringöffnung. In Adamantanmatrix lagert das durch Röntgenbestrahlung aus **1** erzeugte **2** bereits bei -50°C in **3** um ( $\Delta G^\ddagger = 68.6 \pm 2.0$  kJ/mol). Die Matrixmethode macht durch die Unterdrückung bimolekularer Abreaktionen von **2** auch den Nachweis einer degenerierten sigmatropen 1,4-Verschiebung der Methylenbrücke möglich. Hierzu wurden in 2- bzw. 3-Stellung deuterierte Derivate von **1** dargestellt. Der Nachweis der sigmatropen Wanderung ergibt sich aus der statistischen Verteilung des Deuteriums im Cyclohexadienylradikal über die C-Atome des ehemals fünfgliedrigen Ringes.

### Rearrangements of Free Radicals, VII<sup>1)</sup>

#### Electrocyclic and Sigmatropic Rearrangements of Bicyclo[3.1.0]hexenyl Radical

Abstraction of an allylic hydrogen from bicyclo[3.1.0]hex-2-ene (**1**) leads to the bicyclic allyl radical **2**. Electrocyclic ring opening to the cyclohexadienyl radical **3** could not be observed in solution up to +70°C. Only the product analysis of a thermolysis (130°C) of di-*tert*-butylperoxide in presence of **1** evidenced the possibility of ring opening with the formation of benzene. In adamantane matrix **2** rearranges at -50°C in **3** ( $\Delta G^\ddagger = 68.6 \pm 2.0$  kJ/mol). In matrix bimolecular termination reactions are prohibited. Therefore rearrangements with activation barriers greater than those of diffusion controlled reactions can easily be observed. By this method a degenerate 1,4-sigmatropic rearrangement of the methylene bridge in **2** could be proven. For this purpose specifically in 2- and 3-position deuterated derivatives of **1** were synthesized. The sigmatropic reaction follows from the statistical distribution of deuterium in the cyclohexadienyl radical over the carbon atoms of the former five-membered ring.

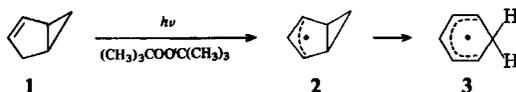
Sigmatrope und elektrocyclische Umlagerungen von Molekülen mit abgeschlossener Valenzschale haben während der vergangenen 10 Jahre breites Interesse gefunden. Anlaß war die Suche nach Bestätigungen bzw. Ausnahmen der von Woodward und Hoffmann<sup>2)</sup> aufgestellten Regeln zur Erhaltung der Orbitalsymmetrie. Dieses theoretische Konzept gab zu immer neuen Experimenten Anlaß. Systeme mit nicht abgeschlossener Valenzschale, seien es neutrale Radikale, Radikalkationen oder Radikalanionen werden von diesen Regeln nicht erfaßt. Frühe Versuche<sup>3)</sup>,

auch derartige Moleküle miteinzubeziehen, führten zu der Aussage, daß diese Reaktionen im Sinne von *Woodward* und *Hoffmann* symmetrieverboten sind. Jedoch läßt sich zeigen, daß geringe Störungen der Symmetrie einen Ausweg bieten<sup>4)</sup>. Eine genauere theoretische Analyse mit dem Ergebnis, daß diese Reaktionen von Radikalen spinsymmetrieverboten sind, wurde kürzlich von *Yamaguchi* und *Fueno*<sup>5)</sup> gegeben. *Bauld*<sup>6)</sup> konnte zeigen, daß zumindest im Bereich der Radikationen eine erweiterte Orbitalkorrelationsmethode experimentelle Ergebnisse zusammenzufassen erlaubt. Hiernach wird bei einer electrocyclischen Reaktion eines Radikals diejenige Stereochemie befolgt, die aufgrund eines Konfigurationskorrelationsdiagrammes zum niedrigsten angeregten Zustand führt.

Die Unsicherheit der theoretischen Analyse und lückenhafte experimentelle Daten<sup>7)</sup> veranlaßten uns zu einer Studie von Umlagerungsreaktionen freier Radikale<sup>1)</sup>, wobei wir uns auf Neutralradikale beschränkten. In dieser Arbeit legen wir unsere Ergebnisse über das Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Radikal vor, über die teilweise in vorläufigen Mitteilungen berichtet wurde<sup>8,9)</sup>. Speziell werden die Möglichkeiten einer electrocyclischen Reaktion des Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Radikals **2** zum Cyclohexadienylradikal **3** und eine entartete sigmatrope 1,4-Verschiebung der Methylenbrücke in **2** nach Art  $2a \rightleftharpoons 2b \rightleftharpoons 2c$  untersucht.

### Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Radikal

*Untersuchung in Lösung:* Photolysiert man Di-*tert*-butylperoxid in Gegenwart von Bicyclo[3.1.0]hex-2-en (**1**), so abstrahieren die photolytisch gebildeten *tert*-Butoxyradikale selektiv ein allylisches H-Atom an C-4 unter Ausbildung des Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Radikals **2**, das sich bei Photolyse im Hohlraumresonator unmittelbar durch das ESR-Spektrum (Abb. 1) nachweisen läßt.



Die aus dem Spektrum (Abb. 1) mit Hilfe der Simulation gewonnenen Kopplungskonstanten sind in Tab. 1 aufgeführt. Aufgrund der Symmetrie des Radikals erwartet man theoretisch 72 Linien, deren Zahl sich durch zufällige Überlagerungen auf 60 reduziert.

Die Zuordnung der Kopplungsparameter zu einzelnen Protonen wurde mit Hilfe der weiter unten zu besprechenden deuterierten Radikale, sowie mit 6-monosubstituierten Derivaten<sup>10)</sup> getroffen. Über ein Temperaturintervall von  $-145^\circ\text{C}$  bis  $+70^\circ\text{C}$  sind außer einer geringen Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstanten (Tab. 1) keine signifikanten Veränderungen in der Hyperfeinstruktur des ESR-Spektrums von **2** als Hinweis für mögliche Umlagerungen zu erkennen. Die rasch abnehmende Signalintensität des Spektrums oberhalb von  $+50^\circ\text{C}$  und das Auftauchen neuer ESR-Signale von  $+75^\circ\text{C}$  an deuteten zwar auf strukturelle Umwandlungen hin, das ungünstige Signal/Rausch-Verhältnis verhinderte jedoch den eindeutigen ESR-spektroskopischen Nachweis der Ringöffnung von **2** zum Cyclohexadienylradikal **3**. Die Aufnahme des ESR-Spektrums von **3** gelang *Fessenden* und *Schuler*<sup>11)</sup> bereits 1963 durch H-Abstraktion aus 1,4-Cyclohexadien. Den Beweis für die grundsätzliche Fähigkeit von **2**, durch electrocyclische Reaktion in **3** überzugehen, lieferte die Thermolyse von Di-*tert*-butylperoxid in Gegenwart von Bicyclo[3.1.0]hex-2-en in Chlorbenzol bei  $130^\circ\text{C}$ . Gaschromatographisch wurden

bei einem Umsatz von 86% 34% Benzol als Folgeprodukt des Cyclohexadienylradikals bestimmt. Unbeantwortet bleibt hierbei die Frage, ob die Ringöffnung eine Aktivierungsenergie besitzt, welche die hohe Temperatur von  $+130^{\circ}\text{C}$  erfordert.

#### Untersuchung in Matrix

Die Beeinträchtigung der spektroskopischen Beobachtung kurzlebiger Radikale in Lösung kann auf ungenügende Stationärkonzentration an paramagnetischen Teilchen zurückzuführen sein. Um bimolekulare Abfangreaktionen als Ursache hierfür auszuschließen, bietet sich ein von Wood und Mitarbeitern entwickeltes Verfahren an<sup>1,2)</sup>. Die Primärradikale werden durch Röntgenstrahlen in einer Adamantanmatrix erzeugt. Da bimolekulare Abreaktionen durch Einbau der Radikale in Hohlräume der Matrix unterbunden werden, sind die ESR-Spektren selbst Stunden nach der Erzeugung noch registrierbar. Der Vorteil von Adamantan als Matrixmaterial besteht darin, daß die Radikale noch genügend beweglich sind, um bei Raumtemperatur isotrope ESR-Spektren zu liefern. Die relativ große Linienbreite (ca. 0.12 mT) bei Raumtemperatur mit zunehmender Tendenz zu tiefen Temperaturen (Anisotropieeffekte) schränken die Anwendbarkeit der Methode etwas ein, da Feinaufspaltungen zum Teil nicht mehr sichtbar sind und somit die Strukturzuordnung behindert sein kann.

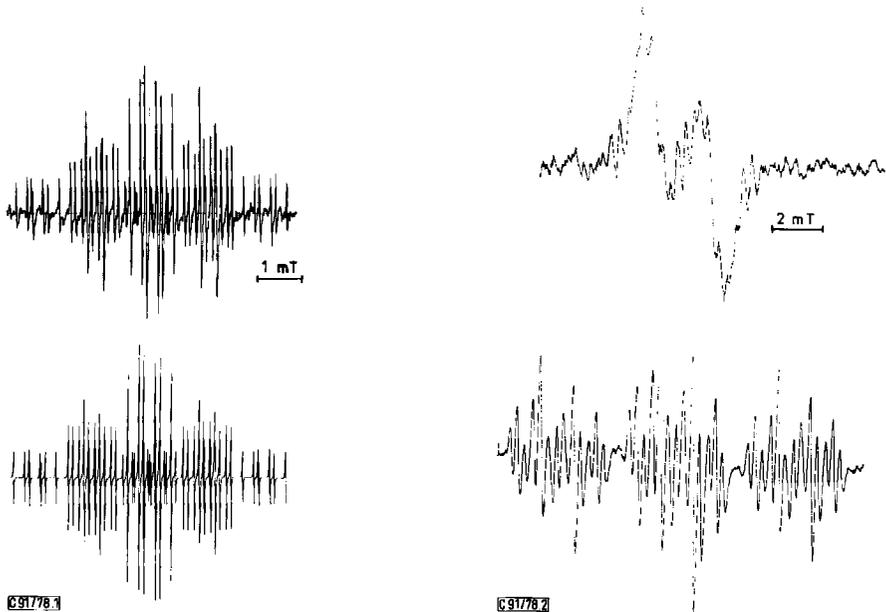


Abb. 1 (links). ESR-Spektrum des Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Radikals **2** bei  $-78^{\circ}\text{C}$

Abb. 2 (rechts). Durch Röntgenbestrahlung von Bicyclo[3.1.0]hex-2-en in Adamantan erzeugtes ESR-Spektrum bei  $-65^{\circ}\text{C}$  (oben). Unten: Von derselben Probe bei  $+18^{\circ}\text{C}$  aufgezeichnetes Spektrum

Bicyclo[3.1.0]hex-2-en (**1**) wurde in Adamantanmatrix bei  $-196^{\circ}\text{C}$  Röntgenstrahlen ausgesetzt. Abb. 2 (oben) zeigt das beobachtete Spektrum. Ursache für die geringe Feinaufspaltung dürften Anisotropieeffekte bei der Aufnahmetemperatur von  $-65^{\circ}\text{C}$  sein. Die Gesamtbreite von etwa 6 mT sowie die erkennbaren Einzellinien machen es sehr wahr-

scheinlich, daß es sich um das ESR-Spektrum von **2** handelt. Erwärmt man die Probe im Hohlraumresonator des ESR-Spektrometers über  $-60^{\circ}\text{C}$ , so ist das stetige Anwachsen des Spektrums des Cyclohexadienylradikals **3** zu beobachten. (Abb. 2, unten).

Das Spektrum stimmt überein mit dem von Williams, Yim und Wood<sup>1,3)</sup>, das bei der Röntgenbestrahlung von Benzol in Adamantanmatrix durch H-Addition erhältlich ist. Abkühlung der ESR-Probe nach vollständiger Umlagerung auf Temperaturen unterhalb von  $-60^{\circ}\text{C}$  hat keinen Einfluß auf das Aufspaltungsmuster; die Umlagerung verläuft somit irreversibel. Da das ESR-Spektrum von **3** etwa doppelt so breit wie das von **2** ist und somit Linienbereiche ohne Überlappung existieren, konnte die zeitliche Zunahme von **3** kinetisch ausgewertet werden. Unter der Annahme einer Reaktion 1. Ordnung wurde die freie Aktivierungsenthalpie der Ringerweiterung bei  $-50^{\circ}\text{C}$  zu  $\Delta G^{\ddagger} = 68.6 \pm 2.0$  kJ/mol bestimmt.

Tab. 1. ESR-Kopplungskonstanten (in mT) der in Lösung vermessenen Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Radikale und des Cyclohexadienylradikals. Deuteriumkopplung in den Cyclohexadienylradikalen aus der Protonenkopplung berechnet

Struktur	T (°C)	a <sub>1,5-H</sub>	a <sub>2,4-H</sub>	a <sub>3-H</sub>	a <sub>6-H</sub>	a <sub>6'-H</sub>	a <sub>D</sub>
	-78	1.260	1.366	0.254	0.375	0.355	—
	-60	1.260	1.363	—	0.377	0.352	0.039
	-62	1.260	1.370*)	0.256	0.377	0.356	0.210

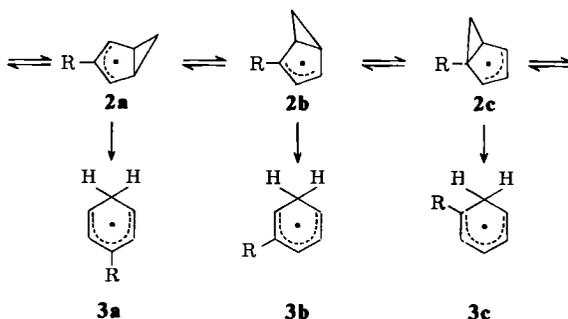
  

	a <sub>1-D</sub> = 0.138 (a <sub>1,5-H</sub> = 0.900)
	a <sub>2-D</sub> = 0.041 (a <sub>2,4-H</sub> = 0.265)
	a <sub>3-D</sub> = 0.200 (a <sub>3-H</sub> = 1.304)
	a <sub>6,6'-H</sub> = 4.77

\*) 1 Proton.

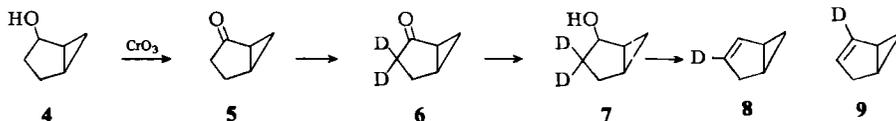
### Deuterierte Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Radikale

Die Untersuchung von **2** sowohl in Lösung als auch in Adamantanmatrix ließ keine Rückschlüsse auf evtl. sigmatrope 1,4-Verschiebungen nach dem Schema **2a**  $\rightleftharpoons$  **2b**  $\rightleftharpoons$  **2c** im Radikal **2** zu. Gerade die Matrixmethode mit ihrer Möglichkeit, Radikale über einen längeren Zeitraum zu beobachten, wäre hierfür besonders geeignet. Die hohe Linienbreite, verbunden mit Anisotropieeffekten lassen die genauere Analyse des unterhalb von  $-60^{\circ}\text{C}$  aufgenommenen Spektrums nicht zu. Anhand von Rechnungen mit dem Programm ESREXN<sup>14)</sup> konnten wir die Vermutung bestätigen, daß das Aussehen des Spektrums von **2** in Matrix bei  $-65^{\circ}\text{C}$  nicht die Folge einer raschen degenerierten Verschiebung, also Folge eines dynamischen Effektes ist. Die Simulierung der 1,4-Verschiebung mit den verschiedensten Umlagerungsfrequenzen führte in keinem Fall zu dem registrierten Spektrum.



Die Ringöffnungsreaktion eröffnet jedoch einen indirekten Weg zur Überprüfung der Möglichkeit einer degenerierten sigmatropen Verschiebung durch gezielten Einbau eines Substituenten in den Fünfring des bicyclischen Systems. Stellt sich infolge Circumambulation ein Gleichgewicht zwischen den nicht entarteten bicyclischen Formen  $2a \rightleftharpoons 2c$  ein ( $R \neq H$ ), wirkt die Ringöffnung als Abfänger der Verteilung, da im ringgeöffneten Produkt  $3a \rightarrow 3c$  der Substituent fixiert ist. Die zu erwartenden Cyclohexadienylradikale sollten im statistischen Verhältnis 2:2:1 stehen, wenn vor der Ringspaltung häufige Circumambulation stattgefunden hat. Bleibt die Karussellumlagerung aus, sollte sich der Substituent, ausgehend von einem in 3-Stellung substituierten Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-Derivat, ebenfalls in 3-Stellung im Cyclohexadienylradikal finden.

Deuterium erfüllt in idealer Weise die Voraussetzung, die sterischen und elektronischen Verhältnisse des Kohlenwasserstoffs nicht zu stören. Die Einführung von Deuterium in die 3-Stellung von **1** gelang durch Modifizierung seiner Synthese<sup>15)</sup>. Bicyclo[3.1.0]hexan-2-ol (**4**) wurde durch Cyclopropanierung von 2-Cyclopenten-1-ol nach *Simmons-Smith* zu 62% erhalten. Die Oxidation von **4** mit Chromsäureanhydrid in Aceton lieferte **5** zu 79%. Die zwei  $\beta$ -ständigen H-Atome in 3-Stellung ließen sich durch mehrfache Behandlung mit  $D_2O/OD^-$  fast vollständig gegen Deuterium in einer Gesamtausbeute von 55% austauschen. Das ebenfalls  $\beta$ -ständige Brückenkopfproton wird unter diesen Bedingungen nicht ersetzt. Nach der mit 90% verlaufenen Reduktion von **6** mit Lithiumaluminiumhydrid wurde das  $[3-^2H]$ Bicyclo[3.1.0]hex-2-en (**8**) aus dem Alkohol auf dem üblichen Weg gewonnen. NMR-spektroskopisch wurde der Deuterierungsgrad zu  $92.5 \pm 1.0\%$  bestimmt.



Erwartungsgemäß weicht das durch Photolyse von Di-*tert*-butylperoxid in Gegenwart von **8** erzeugte Spektrum des  $[3-^2H]$ Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Radikals **2a** ( $R = D$ ) in seinem thermischen Verhalten nicht von dem des Radikals **2** ab. Der nicht deuterierte Anteil von 7.5% macht sich im Spektrum bemerkbar. Die Kopplungskonstante von 0.039 mT für Deuterium ermöglicht die Zuordnung einer der Kopplungskonstanten des undeuterierten Radikals (Tab. 1).

Die Kenntnis des Zusammenhangs zwischen Proton- und Deuteron-Kopplungskonstante erwies sich auch bei der Interpretation der ESR-spektroskopischen Ergebnisse für das  $[3\text{-}^2\text{H}]\text{Bicyclo}[3.1.0]\text{hexenyl-Radikal}$  in Matrix als hilfreich. Das durch Röntgenbestrahlung von **8** in Adamantanmatrix bei tiefen Temperaturen erhaltene ESR-Spektrum von **2a** ( $R = D$ ) zeigt analog zum Spektrum von **2** keine analysierbare Hyperfeinstruktur. Oberhalb von  $-60^\circ\text{C}$  tritt Ringöffnung zum Cyclohexadienylsystem ein. In Abb. 3 (oben) ist das bei Raumtemperatur aufgenommene ESR-Spektrum wiedergegeben. Schon das komplexe Aussehen läßt erkennen, daß es sich hierbei nicht allein um das ESR-Spektrum des  $[3\text{-}^2\text{H}]\text{Cyclohexadienylradikals}$  **3a** handeln kann. Der Computersimulation (Abb. 3, unten) liegt die Überlagerung der ESR-Spektren von **3a**, **3b** und **3c** ( $R = D$ ) im Verhältnis 1:2:2 zugrunde.

Die Deuteriumkopplungskonstanten wurden über das Verhältnis der Kern- $g$ -Faktoren von Wasserstoff und Deuterium berechnet. Zusätzlich wurde bei der Simulation ein Anteil von 7.5% des ESR-Spektrums des nichtdeutერიerten Cyclohexadienylradikals **3** berücksichtigt. Basierend auf zahlreichen Simulationsversuchen wurde der maximale Fehler bei der Bestimmung des Verhältnisses **3a**:**3b**:**3c** auf 10% abgeschätzt. Die statistische Verteilung des Deuteriums im Cyclohexadienylsystem beweist somit indirekt die Wanderung des Cyclopropanringes um den Fünfring im  $\text{Bicyclo}[3.1.0]\text{hexenyl-Radikal}$ . Das Verhältnis der drei deutერიerten Cyclohexadienylradikale ist unabhängig von der Zeit, nach welcher man die Probe von  $-60^\circ\text{C}$  auf Raumtemperatur bringt. Die Ringwanderung verläuft somit schon bei tiefen Temperaturen rasch.

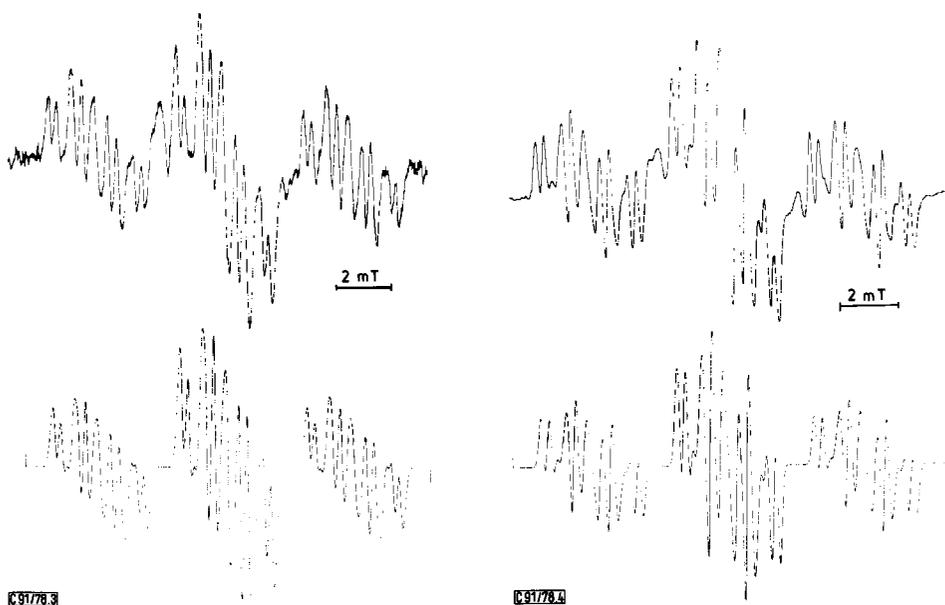


Abb. 3 (links). Durch Röntgenbestrahlung von  $[3\text{-}^2\text{H}]\text{Bicyclo}[3.1.0]\text{hex-2-en}$  (**8**) in Adamantan erzeugtes ESR-Spektrum bei  $+18^\circ\text{C}$  (oben). Unten Computersimulation

Abb. 4 (rechts). Durch Röntgenbestrahlung von  $[2\text{-}^2\text{H}]\text{Bicyclo}[3.1.0]\text{hex-2-en}$  (**9**) in Adamantan erzeugtes ESR-Spektrum bei  $+18^\circ\text{C}$  (oben). Unten Computersimulation

Um die sigmatrope 1,4-Verschiebung weiter abzusichern, wurde ausgehend von **5** [ $2\text{-}^2\text{H}$ ]Bicyclo[3.1.0]hex-2-en (**9**) über die Reduktion mit Lithiumaluminiumdeuterid und Tschugaeffreaktion synthetisiert. Der Deuterierungsgrad lag bei  $> 99.5\%$ .

In Übereinstimmung mit Bicyclo[3.1.0]hex-2-en (**1**) und [ $3\text{-}^2\text{H}$ ]Bicyclo[3.1.0]hex-2-en (**8**) beobachtete man bei der Photolyse von Di-*tert*-butylperoxid in Gegenwart von **9** nur das ESR-Spektrum von **2b** ( $R = D$ ). Mit Hilfe der Deuteriummarkierung in 2-Stellung läßt sich eine weitere Kopplungskonstante im Spektrum des Radikals **2** zuordnen. Nimmt man den Befund, daß sich die Kopplungskonstanten in 6-Stellung durch spezifische *endo*- bzw. *exo*-substituierte Derivate eindeutig zuordnen lassen<sup>10)</sup>, so besteht an der in Tab. 1 getroffenen Zuordnung der Kopplungskonstanten des Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Radikals kein Zweifel.

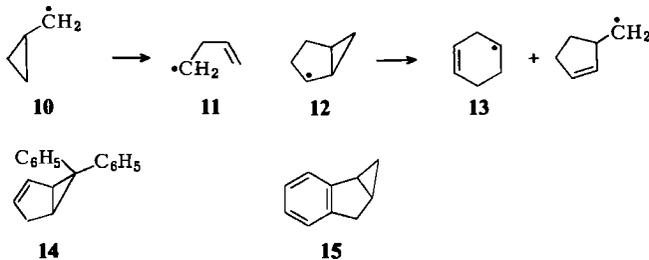
Die experimentellen Befunde der Matrixuntersuchung von **9** bestätigen den ausgehend von [ $3\text{-}^2\text{H}$ ]Bicyclo[3.1.0]hex-2-en geführten Nachweis einer rasch verlaufenden sigmatropen 1,4-Verschiebung im Radikal **2** (Abb. 4). Die Simulation in Abb. 4 beruht wiederum auf der Überlagerung der ESR-Spektren von **3a**, **3b** und **3c** im Verhältnis 1:2:2. Wegen der vollständigen Deuterierung der Ausgangsverbindung entfällt hier der Anteil des ESR-Spektrums des Cyclohexadienylradikals **3**. Daher weicht das Aufspaltungsmuster in Abb. 4 etwas von dem der Abb. 3 ab.

## Diskussion der Ergebnisse

Die elektrocyclische Ringöffnung des Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Radikals **2** zum Cyclohexadienylradikal **3** erfordert bei  $-50^\circ\text{C}$  eine freie Aktivierungsenthalpie von  $68.6 \pm 2.0$  kJ/mol. Dieses Ergebnis wurde erarbeitet, nachdem man das Radikal **2** in Adamantanmatrix erzeugt hatte. Die unter diesen Bedingungen gewährleistete hohe Lebensdauer bzw. Persistenz<sup>16)</sup> freier Radikale macht die Verfolgung von Umlagerungsprozessen mit Aktivierungsenergien  $> 40$  kJ/mol möglich, die in Lösung nur unter besonderen Bedingungen mit der fast ohne Aktivierungsenergie ablaufenden Kombinationsreaktion freier Radikale konkurrieren können. Sie lassen sich in Lösung dann feststellen, wenn die mittlere Lebensdauer bei der bimolekularen Termination im Bereich der mittleren Lebensdauer für die unimolekulare Isomerisierung liegt. Hält man die Radikalkonzentration klein, etwa  $10^{-3} - 10^{-4}$  mol/l, so muß man bei einem Unterschied der Aktivierungsenergien von etwa 60 kJ/mol in Lösungsmitteln normaler Viskosität für eine vergleichbare Lebensdauer bereits Temperaturen von  $120 - 130^\circ\text{C}$  aufwenden. So wird auch das Auftreten der Ringöffnung des Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Radikals in Lösung bei der Thermolyse von Di-*tert*-butylperoxid in Gegenwart von **1** verständlich. Bei der Suche nach Isomerisierungen freier Radikale in Lösung muß man daher immer die Konkurrenz von Isomerisierung und Kombination bei der Wahl der Reaktionsbedingungen in Rechnung stellen.

Die Isomerisierung des Radikals **2** in das Radikal **3** läßt sich als vinyloge Cyclopropylcarbinyl-Homoallylumlagerung deuten. Allerdings läuft die Isomerisierung des Cyclopropylcarbinylradikals (**10**) in das Homoallylradikal (**11**) bereits bei  $-140^\circ\text{C}$  ab<sup>17)</sup> und benötigt nur  $24.7 \pm 2.5$  kJ/mol Arrhenius-Aktivierungsenergie<sup>18)</sup>. Über die Höhe der Aktivierungsenergie bei der aufgrund von Produktanalysen aufgezeigten Ringöffnung des Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Radikals **12** in **13**<sup>19)</sup> gibt es keine Angaben, so daß nicht eindeutig

ist, ob die Leichtigkeit der Ringöffnung **10** → **11** verglichen mit der von **2** → **3** etwas damit zu tun hat, daß die electrocyclische Reaktion spinsymmetrieverboten ist<sup>5)</sup>.



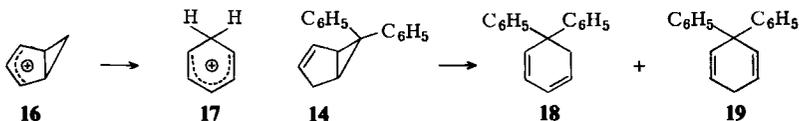
Substituierte Bicyclo[3.1.0]hex-2-ene wurden von *Atkinson, Perkins* und *Ward* (**14**)<sup>20)</sup> und von *Friedrich* (**15**)<sup>21)</sup> untersucht.

Die Produktanalyse der Umsetzung von 6,6-Diphenylbicyclo[3.1.0]hex-2-en mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) gab keine Hinweise auf eine electrocyclische Ringöffnung. Vielmehr wurde eine exocyclische Cyclopropanbindung gespalten, wobei als Folgeprodukt 6,6-Diphenylfulven isoliert wurde. Die Reaktion von **15** mit NBS führt neben dem normalen Bromierungsprodukt zu Verbindungen, die sich sowohl von der Spaltung der *endo*- als auch der exocyclischen Cyclopropanbindung ableiten. Das Problem bei den Reaktionen mit NBS ist, daß die Produkte nicht nur auf radikalischem Wege sondern auch ionisch gebildet worden sein können.

Ein Vergleich des Verhaltens von Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Systemen mit offener bzw. geschlossener Valenzschale scheint an dieser Stelle angebracht. Electrocyklische Reaktionen von Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Kationen sind sowohl theoretisch<sup>22)</sup> als auch experimentell<sup>23-26)</sup> gründlich untersucht worden.

*Berson* und Mitarbeiter<sup>25)</sup> bestimmten die freie Aktivierungsenthalpie der Ringöffnung des Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Kations **16** in das Cyclohexadienylkation **17** zu 82,8 kJ/mol bei  $-20^\circ\text{C}$ .

Diese Ringöffnung ist im Sinne von *Woodward* und *Hoffmann*<sup>2)</sup> verboten, jedoch sind im Zustandskorrelationsdiagramm die Grundzustände von Reaktand und Produkt aufgrund von Konfigurationswechselwirkung miteinander verknüpft. Die Reaktion sollte demnach nach Überwindung einer symmetriebedingten Barriere möglich sein. Anders verhält sich diese Analyse beim Radikal **2**. Seine disrotatorische Ringöffnung ist sowohl nach *Woodward* und *Hoffmann* als auch aufgrund des Zustandskorrelationsdiagramms verboten. Aufgrund des Symmetrieverhaltens können die Grundzustände von Edukt und Produkt nicht durch Konfigurationswechselwirkung miteinander in Verbindung gebracht werden. Das Verbot der Ringöffnung von **2** ist also viel strenger als das der von **16**. Im Gegensatz zu den Schlußfolgerungen aus dem Vergleich der Orbital- und Zustandskorrelationsdiagramme von Radikal und Kation zeigen die experimentellen Daten eine geringere freie Aktivierungsenthalpie für das Radikal an.



Das zweite mögliche Bicyclo[3.1.0]hexenyl-System mit geschlossener Valenzschale, das Anion, kann als einziges eine symmetrieerlaubte disrotatorische Ringöffnung eingehen. Daß die Reaktion prinzipiell erfolgen kann, zeigt die Bildung von **18** und **19** bei der Reaktion von **14** mit Kalium-*tert*-amylat in *tert*-Amylalkohol<sup>27)</sup>. Über das Verhalten des unsubstituierten Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Anions liegen genausowenig Angaben vor wie über die für die Ringöffnung des von **14** abgeleiteten Anions notwendige Aktivierungsenergie.

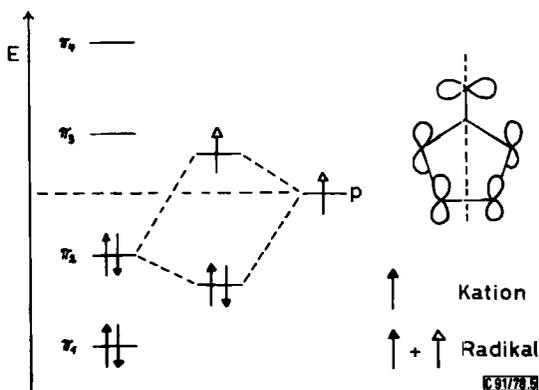
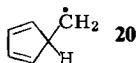


Abb. 5. MO-Wechselwirkungen im Übergangszustand der sigmatropen 1,4-Verschiebung im Bicyclo[3.1.0]hexenyl-System

Die sigmatrope 1,4-Verschiebung der Methylbrücke in **2** stellt das erste Beispiel einer entarteten Umlagerung bei freien Radikalen dar. Die statistische Verteilung des Deuteriums über die C-Atome des ehemals fünfgliedrigen Ringes beweist, daß die Circumambulation unterhalb von  $-60^{\circ}\text{C}$  rasch erfolgt. Die Energiebarriere muß kleiner als die freie Aktivierungsenthalpie der Ringöffnung ( $< 68.6 \text{ kJ/mol}$ ) sein. Berson und Mitarbeiter<sup>25)</sup> ermittelten einen Wert von  $62.8 \pm 4.2 \text{ kJ/mol}$  bei  $-90^{\circ}\text{C}$  für die Ringwanderung im Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Kation. Beim Kation verläuft der Prozeß unter Inversion am wandernden C-Atom, d. h. bei der Reaktion findet keine *endo/exo*-Isomerisierung statt. Die Stereospezifität der Reaktion ist auf die bindende Wechselwirkung zwischen dem HOMO des Butadienstückes und dem leeren p-Orbital im Übergangszustand zurückzuführen. In Abb. 5 sind die Bindungsbeziehungen, die zu einer Stabilisierung im Übergangszustand führen, verdeutlicht.

Die Klassifizierung der MO's als symmetrisch (S) bzw. antisymmetrisch (A) beruht auf der im Übergangszustand vorhandenen Spiegelebene. Für das Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Radikal geht aus dem Diagramm hervor, daß der Übergangszustand der Umlagerung gegenüber dem Kation durch den Einbau eines weiteren Elektrons in das angehobene MO destabilisiert ist. Der Energieunterschied zwischen dem Übergangszustand einer konzentrierten sigmatropen Verschiebung und einer ringgeöffneten Zwischenstufe **20** sollte nur gering sein.



Eine Entscheidung, ob eine ringgeöffnete Zwischenstufe auftritt, läßt sich so nicht treffen. Jedoch deutet die *endo/exo*-Isomerisierung 6-substituierter Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Radikale<sup>10)</sup>, für die eine **20** analoge Zwischenstufe wahrscheinlich ist, auf einen gleichartigen Verlauf der sigmatropen Umlagerung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung der Arbeit. Die Chemischen Werke Hüls führten freundlicherweise die Elementaranalysen aus.

## Experimenteller Teil

### *Bicyclo[3.1.0]hex-2-en* (**1**)<sup>15)</sup>

*Bicyclo[3.1.0]hexan-2-ol* (**4**) wurde durch Cyclopropanierung von 2-Cyclopenten-1-ol<sup>28)</sup> mit Diiodmethan/Zink<sup>29)</sup> (Simmons-Smith-Reaktion) in 62proz. Ausb. (Lit.<sup>29)</sup> 75%) synthetisiert. Sdp. 66–68°C/18 Torr (Lit.<sup>29)</sup> 78–79.5°C/20 Torr).

*Bicyclo[3.1.0]hexan-2-on* (**5**) wurde nach Analogvorschrift<sup>29)</sup> durch Oxidation von *Bicyclo[3.1.0]hexan-2-ol* (**4**) gewonnen. Zu einer Lösung von 9.2 g (0.093 mol) **4** in 250 ml Aceton (destilliert über Kaliumpermanganat) gibt man innerhalb von 5 min unter Rühren 41 ml (0.095 mol) einer Chrom(VI)-oxidlösung, hergestellt durch Mischen von 26.72 g Chrom(VI)-oxid mit 23 ml konz. Schwefelsäure und anschließendes Auffüllen (mit Wasser) auf 100 ml<sup>30)</sup>. Vor und während der Zugabe leitet man Stickstoff durch die Lösung und kühlt das Reaktionsgefäß so, daß die Temperatur der Lösung +25°C nicht überschreitet. Man rührt nach beendeter Zugabe noch 5 min und gibt anschließend 10 ml Methanol zur Lösung, um überschüssiges Chrom(VI)-oxid zu verpichten. Man dekantiert nun von den ausgefallenen Chromsalzen und wäscht das Kristallisat zweimal mit je 150 ml Aceton. Das Lösungsmittel wird aus den vereinigten Extrakten unter vermindertem Druck entfernt. Man löst das zurückbleibende Öl in 100 ml Ether und wäscht zweimal mit je 25 ml gesättigter wäßriger Natriumchloridlösung. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird Ether unter vermindertem Druck abgezogen und das übrigbleibende Rohprodukt destilliert. Ausb. 7.2 g (79%) *Bicyclo[3.1.0]hexan-2-on*. Sdp. 60–63°C/18 Torr (Lit.<sup>31)</sup> 57–59°C/12 Torr).

[3-<sup>2</sup>H<sub>2</sub>]*Bicyclo[3.1.0]hexan-2-on* (**6**): Eine Lösung von 1.5 g Natriumchlorid sowie 150 mg Kaliumcarbonat in 8 ml Deuteriumoxid<sup>32)</sup> wird zusammen mit dem Keton **5** (7.0 g, 0.071 mol) in einem 25-ml-Rundkolben mit Rückflußkühler auf 90°C erhitzt. Die Lösung wird kräftig gerührt (Magnetrührer), um die zwei nicht mischbaren Phasen in eine Emulsion umzuwandeln. Nach jeweils 8 h wird die Deuteriumoxidlösung erneuert. Da der NMR-spektroskopisch bestimmte Deuterierungsgrad von **6** nach dreimaligem Austausch lediglich 50% betrug, wurde die Deuterierung mit Deuteriumoxid, dessen Basizität durch Reaktion von 8 ml D<sub>2</sub>O mit 0.3 g Natrium (pH 11–12) erreicht wurde, fortgesetzt. Bereits nach einmaligem Austausch (2 × 8 h, 90°C) war die Substitution der zwei aciden Protonen fast vollständig (92% di-deuteriert, 8% mono-deuteriert laut M<sup>+</sup>-Peak des Massenspektrums). Reinigung des Produkts durch Destillation. Ausb. 3.8 g (55%), Sdp. 61°C/18 Torr.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 8.60–9.20 (m, 2H), 7.80–8.40 (m, 2H), 7.80–7.95 (m, 2H)

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>D<sub>2</sub>O (98.1) Ber. C 73.42 O 16.30 Gef. C 73.53 O 16.35

[3-<sup>2</sup>H<sub>2</sub>]*Bicyclo[3.1.0]hexan-2-ol* (**7**) wurde nach Analogvorschrift durch Reduktion von **6** mit Lithiumaluminiumhydrid dargestellt<sup>29)</sup>.

Zu einer Suspension von 1.6 g (0.04 mol) Lithiumaluminiumhydrid in 40 ml absol. Ether tropft man unter Rühren eine Lösung von 3.65 g (0.037 mol) des Ketons **6** in 10 ml absol. Ether so zu, daß die Lösung leicht siedet. Anschließend wird die Lösung 1 h bei Raumtemp. gerührt sowie 2 h

unter Rückfluß gekocht. Zu der auf Raumtemp. abgekühlten Lösung fügt man 5 ml Methanol und danach tropfenweise gesätt. wäßrige Ammoniumchloridlösung (ca. 5 ml), bis die Aluminiumsalze ausfallen. Man dekantiert die etherische Lösung, wäscht die Salze zweimal mit je 50 ml Ether und trocknet die vereinigten Extrakte über Magnesiumsulfat. Das Lösungsmittel wird bei Normaldruck abdestilliert und das zurückbleibende Rohprodukt i. Vak. destilliert. Ausb. 3.4 g (90%), Sdp. 67–68 °C/18 Torr.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 9.30-9.85$  (m, 2H), 8.40–8.90 (m, 2H), 8.25 (m, 2H), 7.00 (s, O–H), 5.45 (m, 1H).

$\text{C}_6\text{H}_8\text{D}_2\text{O}$  (100.2) Ber. C 71.95 O 15.97 Gef. C 71.72 O 15.93

$[3\text{-}^2\text{H}_2]\text{Bicyclo}[3.1.0]\text{hex-2-yl-methylxanthogenat}$  wurde nach Analogvorschrift von Alexander und Mudrak<sup>33)</sup> synthetisiert.

0.92 g (0.04 mol) Natrium gibt man portionsweise zu einer Lösung von 3.30 g (0.033 mol) des Alkohols 7 in 10 ml absol. Ether und rührt 30 h bei Raumtemp. Danach wird Schwefelkohlenstoff (3.61 ml, 0.06 mol) zugegeben und eventuell ungelöstes Natrium entfernt. Man rührt wiederum 1 h bei Raumtemp. und fügt anschließend 5.7 ml (0.09 mol) Methyljodid hinzu. Nach weiteren 24 h werden nochmals 1.9 ml (0.03 mol) Methyljodid zugegeben, wonach erneut 1 h gerührt wird. Die Lösung wird filtriert, und das Lösungsmittel sowie überschüssige Reagenzien (Schwefelkohlenstoff, Methyljodid) entfernt man unter vermindertem Druck. Letzte Spuren eliminiert man unter Ölpumpenvak. (1 Torr, 2 h). Das Produkt bleibt als rotes Öl zurück, das ohne Reinigung weiterverarbeitet wird. Ausb. 5.70 g (92%).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 9.15-9.40$  (m, 2H), 8.30–8.80 (m, 2H), 8.05 (m, 2H), 7.45 (s, 3H), 3.80 (m, 1H).

$[3\text{-}^2\text{H}]\text{Bicyclo}[3.1.0]\text{hex-2-en}$  (8): Das Xanthogenat (5.5 g, 0.029 mol) wird in einem Rundkolben mit aufgesetzter Vigreuxkolonne (15 cm) bei 120 °C Ölbadtemp. pyrolysiert. Auf der Kolonne befindet sich eine Destillationsbrücke, über die das bei der Zersetzung entstehende Produkt ständig aus dem Reaktionskolben abgeführt wird. Die Apparatur steht dabei unter Wasserstrahlvakuum, so daß die Vorlage mit Aceton/Trockeneis gekühlt werden muß. Sicherheits halber ist zwischen Vorlage und Wasserstrahlpumpe eine Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff geschaltet. Nach etwa 6 h wird die Vorlage bei Normaldruck vorsichtig aufgetaut, da sich neben dem Produkt noch Methylmercaptan angesammelt hat. Der größte Teil des Mercaptans entweicht bei Raumtemp. als Gas. Um letzte Spuren zu entfernen, destilliert man das Rohprodukt dreimal über Natrium. Ausb. 1.15 g (46%), Sdp. 71 °C.

Der NMR-spektroskopisch an Hand der olefinischen Protonen bestimmte Deuterierungsgrad betrug  $92.5 \pm 1.0\%$ . Das NMR-Spektrum stimmt mit den in Lit.<sup>34)</sup> angegebenen Daten des auf unabhängigen Wege synthetisierten Produkts überein.

$[2\text{-}^2\text{H}]\text{Bicyclo}[3.1.0]\text{hexan-2-ol}$  wurde durch Reduktion von 5.5 g (0.055 mol) Bicyclo[3.1.0]-hexan-2-on mit 2.94 g (0.070 mol) Lithiumaluminiumdeuterid in Ether nach allgemeiner Vorschrift<sup>35)</sup> gewonnen. Ausb. 4.95 g (87%), Sdp. 67 °C/18 Torr.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 9.25-9.75$  (m, 2H), 8.10–9.10 (m, 6H), 8.05 (s, O–H).

$\text{C}_6\text{H}_9\text{DO}$  (99.2) Ber. C 72.68 O 16.14 Gef. C 72.47 O 16.15

$[2\text{-}^2\text{H}]\text{Bicyclo}[3.1.0]\text{hex-2-yl-methylxanthogenat}$  wurde aus 4.4 g (0.044 mol)  $[2\text{-}^2\text{H}]\text{Bicyclo}[3.1.0]\text{hexan-2-ol}$  durch Umsetzung mit 1.15 g (0.050 mol) Natrium, 4.2 ml (0.07 mol) Schwefelkohlenstoff und 8.2 ml (0.13 mol) Methyljodid in 25 ml Ether analog der Darstellung des Xanthogenates von  $[3\text{-}^2\text{H}]\text{Bicyclo}[3.1.0]\text{hexan-2-ol}$  (s. o.) synthetisiert. Ausb. 7.70 g (92%), rotes Öl. Das Produkt wurde ohne Reinigung weiterverarbeitet.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 9.25-9.60$  (m, 2H), 7.90–8.80 (m, 6H), 7.45 (s, 3H).

[2-<sup>2</sup>H]Bicyclo[3.1.0]hex-2-en ließ sich durch Pyrolyse von 7.20 g (0.038 mol) des Xanthogenats bei 120°C in 48proz. Ausb. (1.49 g) gewinnen (Sdp. 71°C). Der an Hand des NMR-Spektrums bestimmte Deuterierungsgrad betrug mehr als 99%. Das NMR-Spektrum ist bis auf die chemische Verschiebung des olefinischen Protons mit dem der Verbindung **8** identisch.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 10.00–10.20 (m, 1 H), 9.00–9.30 (m, 1 H), 8.00–8.60 (m, 2 H), 7.40–7.60 (m, 2 H), 4.50–4.70 (m, 1 H).

*Produktanalyse der Thermolyse von Di-tert-butylperoxid in Gegenwart von 1:* Zugeschmolzene Ampullen einer 0.063 bzw. 0.038 M Lösung von **1** in Chlorbenzol, deren Molverhältnis 1:Di-tert-butylperoxid 1:2 bzw. 1:1.5 betrug, wurden 15h bei 130°C thermolysiert. Bei einem Umsatz von 85.0 bzw. 88.7% bestimmte man gaschromatographisch (bezogen auf umgesetztes **1**) 35.6 bzw. 33.5% Benzol. Verwendete Säulen und Bedingungen: Apiezon L 20%, 2-m-Stahlsäule, Säulentemp. 80°C, Injektor 200°C; Trikresylphosphat (17% auf Kieselgur), 2-m-Stahlsäule, Säulentemp. 75°C, Injektor 200°C. Als Standard wurde Toluol eingesetzt.

*Bestimmung der freien Aktivierungsenthalpie der Ringöffnung des Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Radikals:* Die Bestimmung der freien Aktivierungsenthalpie ΔG<sup>‡</sup> für die Umlagerung des Bicyclo[3.1.0]-hexenyl-Radikals zum Cyclohexadienylradikal beruht auf der Annahme, daß diese Isomerisierungsreaktion nach erster Ordnung verläuft.

Die Auswertung erfolgte nach folgender Gleichung:

$$kt = \ln \frac{A_0}{A_0 - X}$$

*k* = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

*X* = Konzentration an **3** zur Zeit *t*

*A*<sub>0</sub> = Endwert (max. Konzentration an **3**)

Da nicht die absoluten Werte für die Konzentration des Cyclohexadienylradikals, sondern nur die Abhängigkeit von der Zeit benötigt wird, wurde die Zunahme der Linienintensität der rechten

Tab. 2. Isomerisierung des Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Radikals (**2**) in Adamantan bei –50°C

Zeit (s)	<i>X</i> <sup>a)</sup> (cm)	$\frac{A_0^b)}{A_0 - X}$	$\ln \frac{A_0}{A_0 - X}$
840	8.5	1.48	0.39
1090	10.3	1.64	0.50
1330	12.0	1.84	0.62
1640	12.5	1.91	0.65
1950	14.1	2.16	0.77
2250	15.1	2.36	0.86
2550	16.5	2.70	1.00
2850	17.6	3.04	1.12
3145	18.1	3.23	1.17
3445	18.7	3.48	1.25
3745	20.0	4.22	1.44
4350	21.6	5.69	1.74
5250	23.5	9.70	2.27
5850	24.6	16.05	2.79

<sup>a)</sup> Signalthöhe zur Zeit *t*. – <sup>b)</sup> Endwert für die Signalthöhe (*A*<sub>0</sub> = 26.2 cm).

Gruppe des ESR-Spektrums von **3** bei konstanter Temperatur vermessen. In Tab. 2 sind die bei  $-50^{\circ}\text{C}$  gemessenen Werte sowie die für das Diagramm (Abb. 6) berechneten Werte aufgeführt. Die Linearität ist bis zu einem Umsatz  $> 80\%$  gewährleistet. Mit Hilfe der aus der Steigung ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$  wird  $\Delta G^*$  zu  $68.6\text{ kJ/mol}$  bestimmt.

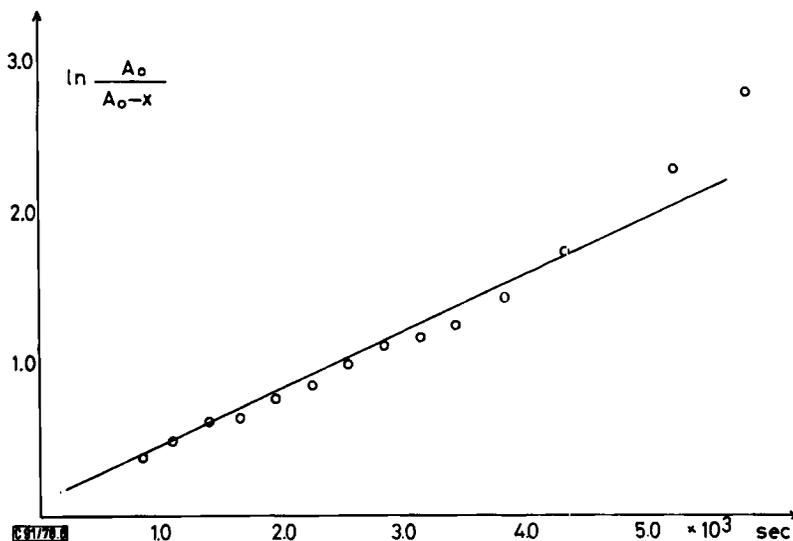


Abb. 6. Kinetik der Isomerisierung des Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Radikals bei  $-50^{\circ}\text{C}$  in Adamantan

*ESR-Meßanordnung:* Für die Aufnahme der ESR-Spektren fand ein X-Band-Spektrometer „E 3“ der Fa. Varian Verwendung. Zur photolytischen Erzeugung und ESR-spektroskopischen Beobachtung kurzlebiger Radikale wird die Strahlung einer wassergekühlten Quecksilber-Höchstdrucklampe (Philips SP 1000 W) mittels eines Quarzliniensystems auf den Hohlraumresonator des ESR-Spektrometers focussiert. Strahlung im sichtbaren und infraroten Bereich wird größtenteils durch eine Filterlösung ( $\text{NiSO}_4/\text{CoSO}_4$  in Wasser), die im Strahlengang eingebaut ist, absorbiert. Dadurch wird eine unerwünschte Wärmeentwicklung im Hohlraumresonator vermieden. Die Temperatur im Probenraum wird mit einem Thermoelement (Chromel/Alumel) gemessen und kann über die Temperatur eines Stickstoffstroms, der durch Verdampfen von flüssigem Stickstoff quantitativ regelbar erzeugt und durch den Hohlraumresonator geleitet wird, variiert werden.

#### Probenezubereitung

*Untersuchungen in Lösung:* Alle Messungen erfolgten unter stationären Bedingungen, d. h. Substrat und Di-*tert*-butylperoxid (DTBP) im Volumenverhältnis 1:1 wurden in einem Quarzröhrchen (Suprasil, Durchmesser 4 mm, Fassungsvermögen 1 bis 1.5 ml) im Probenraum bestrahlt. Um den gelösten Sauerstoff weitgehend zu entfernen, evakuiert man die im Röhrchen befindliche Lösung vorher durch zwei bis dreimaliges Ausfrieren/Auftauen an einer Hochvakuumpumpe. Bei Gebrauch von Cyclopropan als Lösungsmittel, durch Einkondensieren in das Röhrchen gebracht, war die Probe unter Vakuum abzuschmelzen. Sonst wurde die Probe nach dem Entgasen mit Stickstoff belüftet und verschlossen.

Trichlorfluormethan als Lösungsmittel ließ sich durch Pressen über eine mit basischem Aluminiumoxid gefüllte Säule (1.5 × 10 cm) reinigen. Für DTBP fand neutrales Aluminiumoxid (Fa. Merck) Verwendung, um Wasser und andere Verunreinigungen zu entfernen.

*Untersuchungen in Matrix:* Die Ausführung entsprach einer von Yim und Wood<sup>12)</sup> entwickelten Methode durch Röntgenbestrahlung von Adamantantabletten. Adamantan („Gold Label“ Adamantan der Fa. Aldrich) wurde vor Gebrauch sublimiert. Dann versetzte man eine Lösung von 700 mg Adamantan in 15 ml Pentan (Uvasol, Fa. Merck) mit 10 bis 50 mg der Ausgangsverbindung. Durch Verdunsten des Pentans bei Raumtemp. fällt Adamantan zusammen mit der zu untersuchenden Substanz wieder aus. Man preßt das Kristallisat zu einer Pille mit etwa 3–4 mm Schichtdicke analog der Herstellung von KBr-Preßlingen für IR-Zwecke (Druck ca. 200 kp/cm<sup>2</sup>).

Als Strahlungsquelle wurde das Röntgengerät MG-150 der Firma C. H. F. Müller (Hamburg) eingesetzt. Bei einer Röhrenleistung von 2500 Watt (Wolframanode, 125 kV bei 20 mA Anodenstrom) betrug die Dosisleistung ca. 800 R/min (Abstand Probe zu Eigenfilter = 10 cm). Bestrahlung bei –196°C wurde durch direktes Aufsetzen der Adamantanpreßlinge auf flüssigen Stickstoff erreicht, während bei Raumtemp. die Pillen auf Styropor den Röntgenstrahlen ausgesetzt wurden. Nach 30 bis 45 min gelangten die derart behandelten Tabletten zunächst in mit flüssigem Stickstoff gekühlte Reagenzgläser, in denen sie über mehrere Stunden ohne Intensitätsverluste bei der anschließenden ESR-Messung aufbewahrt werden konnten. Zur ESR-Untersuchung brachte man die Preßlinge in einem Hüllrohr ins Zentrum des Hohlraumresonators. Die regelbare Temperatur eines Stickstoffstroms, der durch das Hüllrohr geleitet wurde, gestattete die Untersuchung des thermischen Verhaltens der in der Matrix über mehrere Stunden haltbaren Radikale.

## Literatur

- <sup>1)</sup> VI. Mittel.: R. Sustmann und R. W. Gellert, Chem. Ber. **111**, 388 (1978).
- <sup>2)</sup> R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. **81**, 797 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 781 (1969).
- <sup>3)</sup> H. C. Longuet-Higgins und E. W. Abrahamson, J. Am. Chem. Soc. **87**, 2045 (1965); R. B. Woodward und R. Hoffmann, ebenda **87**, 1395 (1965).
- <sup>4)</sup> G. Szeimies und G. Boche, Angew. Chem. **83**, 979 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 912 (1971).
- <sup>5)</sup> K. Yamaguchi, Chem. Phys. Lett. **28**, 93 (1974); K. Yamaguchi und T. Fueno, ebenda **38**, 52 (1976).
- <sup>6)</sup> N. L. Bauld und J. Cessac, J. Am. Chem. Soc. **99**, 23 (1977).
- <sup>7)</sup> S. Sustmann und C. Rüchardt, Chem. Ber. **108**, 3043 (1975); dort weitere Literatur.
- <sup>8)</sup> R. Sustmann und F. Lübbe, Tetrahedron Lett. **1974**, 2831.
- <sup>9)</sup> R. Sustmann und F. Lübbe, J. Am. Chem. Soc. **98**, 6037 (1976).
- <sup>10)</sup> F. Lübbe und R. Sustmann, Chem. Ber. **112**, 57 (1979), nachstehend.
- <sup>11)</sup> R. W. Fessenden und R. H. Schuler, J. Chem. Phys. **38**, 773 (1963).
- <sup>12)</sup> M. B. Yim und D. E. Wood, J. Am. Chem. Soc. **98**, 2053 (1976); dort weitere Literatur.
- <sup>13)</sup> L. F. Williams, M. B. Yim und D. E. Wood, J. Am. Chem. Soc. **95**, 6475 (1973).
- <sup>14)</sup> QCPE-Programm Nr. 209, Autor J. Heinzer.
- <sup>15)</sup> P. K. Freeman, M. F. Grostic und F. A. Raymond, J. Org. Chem. **30**, 772 (1965).
- <sup>16)</sup> D. Griller und K. U. Ingold, Acc. Chem. Res. **9**, 13 (1976).
- <sup>17)</sup> J. K. Kochi, P. J. Krusic und D. R. Eaton, J. Am. Chem. Soc. **91**, 1877, 1879 (1969).
- <sup>18)</sup> B. Maillard, O. Forrest und K. U. Ingold, J. Am. Chem. Soc. **98**, 7024 (1976).
- <sup>19)</sup> P. K. Freeman, F. A. Raymond, J. C. Sutton und W. R. Kindley, J. Org. Chem. Soc. **33**, 1448 (1968).
- <sup>20)</sup> D. J. Atkinson, M. J. Perkins und P. Ward, J. Chem. Soc. C **1971**, 3247.
- <sup>21)</sup> E. C. Friedrich, J. Org. Chem. **34**, 528 (1969).
- <sup>22)</sup> W. J. Hehre und A. J. P. Devaquet, J. Am. Chem. Soc. **98**, 4370 (1976).
- <sup>23)</sup> R. F. Childs und S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. **96**, 6409 (1974).
- <sup>24)</sup> I. S. Isaev, V. I. Mamatyuk, L. I. Kuzubova, T. A. Gordymova und V. A. Koptuyg, Zh. Org. Khim **6**, 2493 (1970) (russ. 2482) [Chem. Abstr. **74**, 63975 v (1970)].

- <sup>25)</sup> P. Vogel, M. Saunders, N. M. Hast, Jr. und J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1551 (1971).  
<sup>26)</sup> G. A. Olah, G. Liang und S. P. Jindal, *J. Org. Chem.* **40**, 3259 (1975).  
<sup>27)</sup> D. J. Atkinson, M. J. Perkins und P. Ward, *Chem. Commun.* **1969**, 1390.  
<sup>28)</sup> K. Alder und F. H. Flock, *Chem. Ber.* **89**, 1731 (1956).  
<sup>29)</sup> W. C. Dauben und G. Berezin, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 470 (1963).  
<sup>30)</sup> C. Djerassi, R. R. Engle und A. Bowers, *J. Org. Chem.* **21**, 1547 (1956).  
<sup>31)</sup> D. H. Marr und J. B. Stothers, *Can. J. Chem.* **45**, 225 (1967).  
<sup>32)</sup> J. B. Lampert und L. G. Greifenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5120 (1974).  
<sup>33)</sup> E. R. Alexander und A. Mudrak, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 1810 (1958).  
<sup>34)</sup> R. S. Cooke und V. H. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2974 (1974).  
<sup>35)</sup> Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 5. Aufl. Berlin 1965.

[91/78]