

Die C₈H₁₂-Energiehyperfläche Thermolyse von *syn*- und *anti*-Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octan. Experimentelle und theoretische Untersuchungen¹⁾

Hans-Dieter Martin^{a,*}, Erwin Eisenmann^a, Michael Kunze^a und
Vlasta Bonacič-Koutecký^b

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg^a,
Am Hubland, D-8700 Würzburg, und

Institut für Physikalische Chemie der Freien Universität Berlin^b,
Takustr. 3, D-1000 Berlin 33

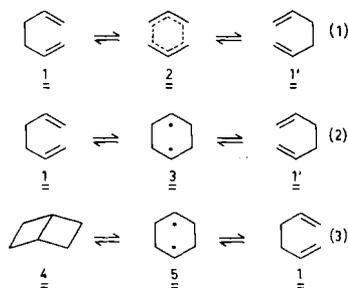
Eingegangen am 22. Juni 1979

Die Thermolyse der *syn*- und *anti*-Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octane **9** und **10** wurde in der Gasphase und in Lösung untersucht. Zwei Hauptprodukte werden jeweils in Parallelreaktionen gebildet: *cis,cis*-1,5-Cyclooctadien (**11**) und *cis,trans*-1,5-Cyclooctadien (**15**), welches sich unter den Reaktionsbedingungen teilweise zu **11** isomerisiert. Nebenprodukte sind *cis*-1,2-Divinylcyclobutan (**6**), *trans*-1,2-Divinylcyclobutan (**16**) und 4-Vinyl-1-cyclohexen (**17**). Die Thermolyse des *cis*-1,2-Divinylcyclobutans ergibt geringe Mengen an *cis,trans*-Cyclooctadien, vermutlich über einen 4-Zentren-Übergangszustand. Die Tricyclen bevorzugen sehr wahrscheinlich eine stufenweise Isomerisierung, wobei der konformativen Beweglichkeit intermediärer Diradikale eine entscheidende, produktbestimmende Rolle zukommt. Der Vergleich mit der Boat-Cope-Reaktion des Divinylcyclobutans zeigt, daß der pericyclische 6-Zentren-Übergangszustand dieser Umlagerung energetisch um etwa 19 kcal/mol stabiler ist als die Übergangszustände der Thermolyse von **9** bzw. **10**. Die Azoverbindung **12** fragmentiert thermisch überwiegend konzertiert, im Gegensatz zur Photolyse. Die Struktur der vermuteten intermediären Diradikale wird mit theoretischen Methoden untersucht.

The C₈H₁₂-Energy Hypersurface Thermolysis of *syn*- and *anti*-Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octane. Experimental and Theoretical Studies¹⁾

The thermal behaviour of *syn*- and *anti*-tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octanes **9** and **10** in the gas phase as well as in solution is investigated. Two main products are formed in parallel reactions: *cis,cis*-1,5-cyclooctadiene (**11**) and *cis,trans*-1,5-cyclooctadiene (**15**), the latter being partly isomerized to **11** under the reaction conditions. Minor products are *cis*-1,2-divinylcyclobutane (**6**), *trans*-1,2-divinylcyclobutane (**16**) and 4-vinyl-1-cyclohexene (**17**). Thermolysis of *cis*-1,2-divinylcyclobutane leads to small amounts of *cis,trans*-cyclooctadiene, presumably *via* a four-centre transition state. The tricyclics most likely prefer a stepwise isomerization. The decisive product-controlling factor seems to be the conformational mobility of intermediate diradicals. By comparison with the boat-Cope reaction of divinylcyclobutane the pericyclic six-centre transition state of this rearrangement is shown to lie energetically about 19 kcal/mol below the transition states in the thermolysis of **9** and **10**. The azo compound **12** on heating fragments predominantly in a concerted manner in contrast to the photolysis. Theoretical methods are applied to unveil structure and bonding in the supposed intermediate diradicals.

Die Cope-Umlagerung von Hexa-1,5-dienen ist Gegenstand intensiver experimenteller und theoretischer Untersuchungen gewesen²⁾. Daß an dem Mechanismus dieser sigmatropen Reaktion unvermindertes Interesse besteht, bezeugen mehrere in der letzten Zeit erschienene Arbeiten^{3)*}. Aus der Vielfalt der mechanistischen Möglichkeiten^{3a)} ragen für das Stammsystem 1,5-Hexadien (**1**) zwei Reaktionswege besonders heraus: Der pericyclische Synchronprozeß (1) und der diradikalische Verlauf (2), welcher seinerseits wieder in zwei Fälle unterteilt werden kann^{4)*}.



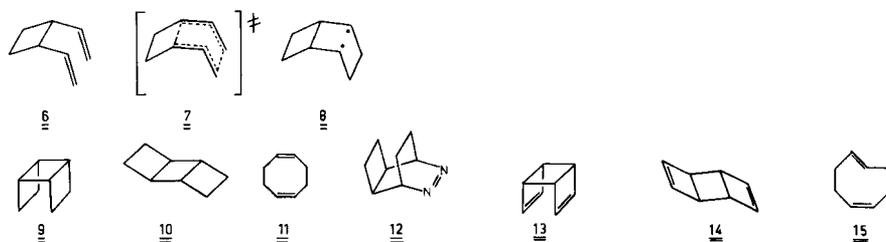
Seit den ersten Arbeiten von *Cope* und Mitarbeitern hat der pericyclische Synchronmechanismus größte Attraktivität gefunden⁵⁾. 1971 stellten *Doering* und Mitarbeiter²⁾ das 1,4-Cyclohexylendiradikal⁶⁾ **3** als Übergangszustand zur Diskussion und wiesen darauf hin, daß die berechnete Bildungswärme dieses Diradikals nahe bei der Bildungswärme des experimentell gemessenen Übergangszustandes der Cope-Reaktion liegt. Diese stimulierende Feststellung hat zu ausgedehnten Untersuchungen über die Natur dieser Spezies und ihrer Rolle in der entarteten [3,3]-sigmatropen Umlagerung geführt. Diese Ergebnisse sollen weiter unten diskutiert werden. An dieser Stelle sei nur vermerkt, daß sich noch immer kein einheitliches Bild aus Experiment und Theorie ergibt; um so mehr, als eine weitere Komplikation bei der Interpretation dadurch auftritt, daß bei der Thermolyse des Bicyclo[2.2.0]hexans (**4**) offensichtlich eine ganz ähnliche Spezies involviert ist⁷⁾, die in hoch stereoselektiver Weise zu Hexadienen weiterreagieren kann (3).

Die Problemstellung der vorliegenden Arbeit ergab sich aus dem folgenden:

Für den Übergangszustand (oder auch ein evtl. Zwischenprodukt³⁾) der Umlagerung $1 \rightleftharpoons 1'$ kann eine sesselförmige Geometrie abgeleitet werden⁸⁾. Andererseits wird das bei der Thermolyse von **4** gebildete **5** primär in einer Boot-Konformation auftreten, so daß es gerechtfertigt ist, nach der Beziehung zwischen dem Reaktionsweg $4 \rightarrow 1$ und der Boot-Cope-Reaktion zu fragen, die nachweislich mit höherer Aktivierungsenergie als die Sessel-Cope-Umlagerung ablaufen kann⁹⁾. Diese Fragestellung erscheint noch dringlicher, wenn man die Bildungswärmen der Übergangszustände der Bicyclo[2.2.0]hexan-Thermolyse und der Boot-Cope-Reaktion miteinander vergleicht: Beide sind mit etwa 64 kcal/mol experimentell fast nicht mehr unterscheidbar (siehe auch weiter unten). Nun ist es aber möglich, die Boot-Cope-Reaktion in der Weise durchzuführen, daß die mittlere zu spaltende σ -Bindung Bestandteil eines kleinen Rings ist, d. h. man kann *cis*-1,2-Divinylcyclopropan bzw. -cyclobutan (**6**) als Reaktanden einsetzen^{5, 10)}. Da die C – C-Bindungsenergien drei- und viergliedriger Ringe aus Spannungsgründen erheblich unter den üblichen Werten liegen¹¹⁾, ist mit einer Reduzierung der Aktivierungsenergie für den Fall zu rechnen, daß im Übergangszustand der Umlagerung die neue σ -Bindung teilweise geschlossen, die gespannte (ursprüngliche) σ -Bindung aber teilweise gelöst wird. Dies würde etwa dem pericyclischen Verlauf nach Gleichung (1) ent-

*) *Anmerkung bei der Korrektur* (28. 11. 1979): Eine kinetische Barriere (ΔG^\ddagger) von 12 kcal/mol trennt das Diyl **3** vom pericyclischen Übergangszustand **2**. Isotopeneffekte erlauben eine Aussage über die Struktur des Übergangszustands bei substituierten Hexadienen (*J. J. Gajewski* und *N. D. Conrad*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6693 (1979), s. a. Lit.^{3c)}).

sprechen. Schon *Doering* und Mitarbeiter haben darauf hingewiesen²⁾, daß ein Übergangszustand analog **3** mit der vergleichsweise geringen Aktivierungsenergie von **6** kaum vereinbar ist. Vergleicht man nun die *Boot-Cope*-Reaktion von **1** mit der von **6**, so ergibt sich ein wichtiger Unterschied. Während der *Boot*-Übergangszustand von **1** und der Übergangszustand **4**→**1**, wie oben angedeutet, vergleichbare Bildungswärmen besitzen (etwa 64 kcal/mol), differieren die analogen von **6** abgeleiteten Spezies recht erheblich in diesen Werten (*Boot*-Übergangszustand **7** etwa 67 kcal/mol, *Boot*-Diradikal **8** etwa 82 kcal/mol¹³⁾).



Dieser vorausgesagte Energieunterschied ist so groß, daß eine experimentelle Unterscheidung zwischen **7** und **8** möglich erscheint. Die naheliegendste Vorstufe für eine diradikalische Spezies **8** stellen die Tricyclen **9** und **10** dar, unter der Voraussetzung allerdings, daß ihre Thermolyse zu **11** (weitere Produkte werden weiter unten diskutiert) nicht ein- sondern zweistufig, eben über **8**, verläuft. Als weitere vernünftige und realisierbare Vorstufe könnte die Azoverbindung **12** dienen, wengleich für deren Fragmentierung prinzipiell weitere mechanistische Alternativen gegeben sind.

Die Fragestellungen können nun präzisiert werden:

1. Welche Eigenschaften besitzt das bei der Thermolyse von **9** bzw. **10** gebildete Diradikal **8**, vorausgesetzt allerdings, daß die einstufige thermische Reorganisation **9** (bzw. **10**) → **11** ausgeschlossen werden kann?

2. In welcher Beziehung steht **8** zum Übergangszustand **7** der *Boot-Cope*-Reaktion des *cis*-Divinylcyclobutans **6**→**11**? Sind die beiden Gebilde experimentell unterscheidbar oder nicht?

3. Kann die Azoverbindung **12** als Vorstufe von **8** angesehen werden? Muß hierbei ein Unterschied zwischen thermischer und photochemischer Fragmentierung gemacht werden?

Die vorliegende Arbeit schildert Experimente, die eine Antwort auf diese Fragen geben.

Thermolyse der Tricyclooctane **9** und **10**

Die Kohlenwasserstoffe **9** und **10** sind in der Literatur beschrieben¹⁴⁾ und wurden unter geringen Modifikationen entsprechend dargestellt. Die Isolierung der als Vorstufen dienenden Diene **13** und **14** geschieht nicht auf dem Umweg über die Silbernitratkomplexe, sondern durch destillative Aufarbeitung der Reaktionsgemische, was eine Erhöhung der Ausbeute – für **13** um 50%, für **14** um 70% – zur Folge hat. Eine schonende Hydrierung wird mit Palladium auf Calciumcarbonat erreicht.

Mehrere Arbeitsgruppen haben die Thermolyse von **9** und **10** untersucht^{14–16)}, als Isomerisierungsprodukt wurde jeweils das *cis,cis*-Dien **11** angegeben. Andererseits ist bekannt, daß

Bicyclo[2.2.0]hexane thermisch einer charakteristischen Ringspaltung unterliegen, die zur Umkehr der Konfiguration an *einem* der Cyclobutanzentren führt^{17–20}). Aufgrund dieser Befunde konnte eine zumindest partielle Isomerisierung von **9** und **10** zu dem gespannten *cis,trans*-Cyclooctadien **15** in Betracht gezogen werden, wengleich der Nachweis einer so reaktiven Spezies vielleicht nicht einfach wäre. Es schien daher geraten, die Thermolyse von **9** und **10** als Gasphasenpyrolyse im Strömungssystem durchzuführen, damit einmal gebildetes **15** rasch dem Reaktionszentrum entzogen wird.

Kleine Proben (80–100 mg) **9** bzw. **10** wurden im Vakuum mittels eines Stickstoffstromes durch ein Thermolyserohr geleitet und anschließend mit flüssigem Stickstoff abgeschreckt. Zahlreiche Vorversuche wurden im Temperaturbereich 150–300 °C und bei Drucken von 0.1–760 Torr durchgeführt. Die Analyse der Reaktionsgemische, sowohl durch NMR-Spektroskopie als auch durch Gaschromatographie, zeigte bald, daß das primäre Reaktionsgeschehen nur in einem sehr engen Druck- und Temperaturbereich verfolgt werden konnte. Als „Idealbedingungen“ erwiesen sich 170 Torr (Verweilzeiten 5 bis 12s) und 190–250 °C. Wurden hiervon abweichende Reaktionsparameter gewählt, so war entweder kein Umsatz festzustellen, oder es entstand ausschließlich *cis,cis*-Cyclooctadien (**11**). Wird der *anti*-Tricyclus **10** unter den oben genannten Bedingungen thermolysiert, so entsteht neben **11** ein zweites Produkt. Bei 220 °C und 170 Torr (12s Verweilzeit) erreicht sein Anteil im Produktgemisch ein Maximum. Das ¹H-NMR-Spektrum weist deutlich auf die Bildung von *cis,trans*-1,5-Cyclooctadien (**15**) hin. Thermolysiert man **10** bei tieferen Temperaturen als 220 °C, so verschiebt sich das Produktverhältnis der beiden Cyclooctadiene **11** und **15** zugunsten von **15**, jedoch auf Kosten des Umsatzes. Oberhalb von 220 °C nimmt der Anteil an **15** bei erhöhtem Umsatz wieder ab.

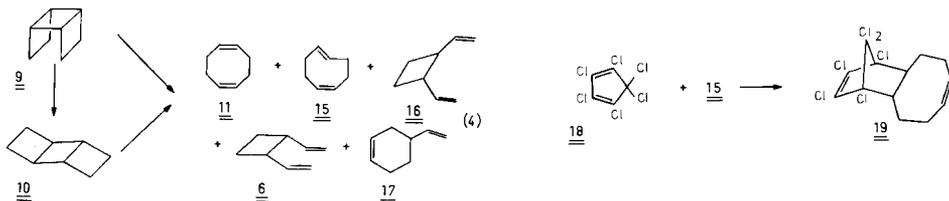
Beim *syn*-Tricyclus **9** verläuft die Isomerisierung bereits bei mildereren Bedingungen. Das Einsetzen der Reaktion und die optimale Bildung von **15** wurden jeweils bei etwa 25° niedrigeren Temperaturen als bei **10** beobachtet; offensichtlich ist **10** thermochemisch stabiler (siehe Diskussion). Bemerkenswert ist auch der Befund, daß neben der Spaltung zu **11** und **15** eine Ringinversion zu **10** stattfindet.

Die Thermolyse von **9** und **10** in Hexachlorbutadien verläuft der in der Gasphase ganz analog. Wurden die gleichen Bedingungen (Temperatur, Dauer des Erhitzens) gewählt wie bei den Gasphasenreaktionen, so war eine ähnliche Produktverteilung im Reaktionsgemisch festzustellen. Das bei den Gasphasenversuchen NMR-spektroskopisch angezeigte *cis,trans*-Cyclooctadien (**15**) wurde auf vier verschiedene Weisen chemisch charakterisiert:

- a) Als AgNO₃-Komplex²¹,
- b) als 1:1-Addukt mit Diphenyldiazomethan²²,
- c) das gebildete **15** wurde durch Iod quantitativ zu **11** isomerisiert²¹,
- d) als Dimeres mit Schmp. 120 °C^{14,23}.

Eine gaschromatographische Analyse des Thermoproduktgemisches von **10** lieferte neben der durch NMR-Spektroskopie angezeigten Zusammensetzung drei Nebenprodukte mit den Retentionszeiten 206, 252 und 326s, die durch Vergleich mit authentischen Proben²⁴) als *trans*-1,2-Divinylcyclobutan (**16**), *cis*-1,2-Divinylcyclobutan (**6**) und 4-Vinyl-1-cyclohexen (**17**) erkannt wurden.

Die Ausbeuten hängen recht stark von den angewandten Bedingungen ab. Bei 235 °C, 170 Torr und 5s Verweilzeit bilden sich aus **9** bzw. **10** die isomeren Cyclooctadiene **11** und **15** etwa im Verhältnis 3:1 bzw. 3:2. Der Gehalt an den Nebenprodukten **6**, **16** und **17** schwankt zwischen 0.5 und 4%.



Nachdem die Konstitution der entstandenen Produkte gesichert war, sollte untersucht werden, auf welchem Weg die Cyclooctadiene gebildet werden. Einmal war ihre parallele Bildung aus den Tricyclen denkbar, zum anderen konnte **11** auch aus **15** entstanden sein. Die direkte Bildung von *cis,cis*-Cyclooctadien (**11**) aus **9** bzw. **10** kann bewiesen werden, wenn es gelingt, das *cis,trans*-Dien **15** im Thermolyseversuch wirksam abzufangen und dadurch einen eventuellen Schritt **15**→**11** zu blockieren.

Ein geeigneter Fänger muß

- sehr rasch und quantitativ reagieren,
- bis 230 °C beständig sein,
- keine Nebenreaktionen mit **11** eingehen und
- ein leicht nachweisbares Addukt bilden.

Die Wahl fiel auf Hexachlorcyclopentadien (**18**), da es spontan mit **15** bei -10 °C reagiert²²⁾.

Der *syn*-Tricyclus **9** wurde in **18** als Lösungsmittel bei 150 °C (10 min) und 195 °C (20s) thermolysiert. In beiden Fällen konnte neben der Additionsverbindung **19** auch *cis,cis*-Cyclooctadien (**11**) nachgewiesen werden. Um dieses Ergebnis abzusichern, wurden die Abfangreaktionen in der Gasphase wiederholt. Man ließ **10** durch das mit Hexachlorcyclopentadien-Dampf angereicherte Pyrolyserohr (240 °C, 170 Torr) strömen. Das Produktgemisch enthielt neben wenig Edukt nur **11** (**19** ist schwerflüchtig und wurde deshalb am Ende des Pyrolyserohrs zurückgehalten).

Aus diesen Untersuchungen kann der Schluß gezogen werden, daß *cis,cis*-Cyclooctadien (**11**) zumindest teilweise direkt aus **9** bzw. **10** gebildet wird.

Thermolyse von *cis,trans*-Cyclooctadien (**15**)^{21,25)}

Um zu klären, ob **11** auch als Folgeprodukt von **15** aufgefaßt werden muß, wurde das thermische Verhalten von *cis,trans*-Cyclooctadien (**15**) untersucht. Folgende Beobachtungen wurden bei der Pyrolyse (235 °C, 170 Torr, 5s) gemacht:

Das *cis,trans*-Dien **15** isomerisiert zum *cis,cis*-Dien **11**; jedoch ist das Verhältnis **15**:**11** beträchtlich zugunsten von **15** verschoben, wenn man mit der Produktverteilung der Thermolysereaktionen von **9** und **10** vergleicht. Im Produktgemisch liegen **11** und **15** etwa im Verhältnis 5:9 vor. Thermolysiert man **15** in Hexachlorcyclopentadien als Lösungsmittel (195 °C, 20s), so wird fast ausschließlich **19** gefunden, aber kein **11**. Die-

ser Versuch zeigt, daß **18** tatsächlich als wirksamer Fänger für **15** dient und der Isomerisierung zu **11** keine Chance läßt. Auch beim Erhitzen von **15** im mit Hexachlorcyclopentadien-Dampf angereicherten Gaspyrolyserohr (240°C, 170 Torr) wird **15** vollständig abgefangen, **11** kann nicht nachgewiesen werden. Diese Resultate zeigen, daß neben der parallelen Bildung von **11** und **15** bei der Thermolyse von **9** bzw. **10** auch die Isomerisierung **15**→**11** zu berücksichtigen ist. Dieser Schritt kann durch Hexachlorcyclopentadien unterbrochen werden. Im Zusammenhang mit dem Thermolysemechanismus der Tricyclen **9** und **10** beansprucht nicht nur die Bildung von **11** aus **15** Interesse, auch der Reaktionsweg, den diese Isomerisierung einschlägt, ist von Bedeutung. Bei 300°C (12 Torr, 1 s) setzen sich etwa 32% **15** um. Neben **11** als Hauptprodukt werden auch 3.5% **6** gefunden. Unter den gleichen Bedingungen pyrolysiert **6** jedoch quantitativ zu **11**! Es liegt nahe, daraus auf die Reaktionsfolge **15**→**6**→**11** als einen möglichen Bildungsweg für **11** zu schließen^{25b)}. Zwei weitere Befunde unterstützen diese Annahme beträchtlich. Eine im statischen System im Temperaturbereich zwischen 139 und 163°C durchgeführte Gasphasenkinetik^{25b)} liefert folgende Arrheniusparameter für die Umwandlung **15**→**11**:

$$\begin{aligned}\log(A/s^{-1}) &= 12.8 \pm 0.3 \\ E_a &= 32.0 \pm 0.6 \text{ kcal/mol} \\ \Delta H^\ddagger &= 31.2 \text{ kcal/mol}\end{aligned}$$

Setzt man diese Werte als charakteristisch für k_1 an in der Sequenz **15** $\xrightarrow{k_1}$ **6** $\xrightarrow{k_2}$ **11**, so läßt sich aus den quasistationären Konzentrationen von **6** ein Wert für k_2 ableiten.

Man findet

$$\log(k_2/k_1) = -1.9 + 6.7/4.57 T$$

und daraus

$$\log(k_2/s^{-1}) = 10.9 - 25.3/4.57 T$$

Diese k_2 -Relation steht in guter Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten Arrheniusgleichung für **6**→**11**^{10b)}:

$$\log(k_2^{\text{exp}}/s^{-1}) = 10.75 - 23.8/4.57 T$$

Führt man die Thermolyse im Strömungssystem durch und bestimmt die Umsatz-Temperatur-Kurven, so erhält man für **6** Kurven mit ausgeprägtem Maximum^{25b)}.

Thermolyse von *cis*-1,2-Divinylcyclobutan (**6**)^{25b,27)}

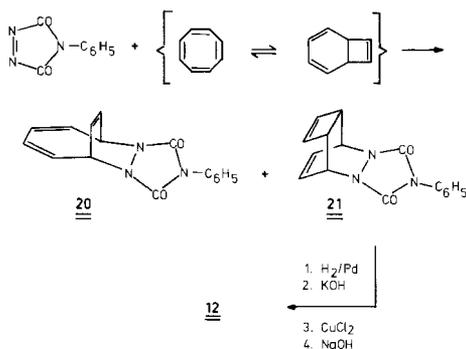
Aus den eben genannten Gründen kann a priori die intermediäre Existenz von **6** bei der Thermolyse von **9** bzw. **10** ins Auge gefaßt werden. Um eindeutig beantworten zu können, ob der Prozeß **15**→**6** reversibel ist, wurde die Isomerisierung von **6** studiert. Die Thermolyse wurde zunächst, wie von Vogel²⁶⁾ beschrieben, im statischen System durchgeführt. Nach 10 min bei 120°C sind nur die NMR-Signale von **11** zu erkennen. Hammond und DeBoer^{10b)} fanden bei ihren Untersuchungen in einem Temperaturbereich zwischen 65 und 108°C mit einer Kontaktzeit von 1 s etwa 98% **11** und 2% einer weiteren, nicht identifizierten Substanz, von der sie annahmen, daß es sich um **15** handeln könnte. Bei der Strömungsthermolyse erwies sich nach einigen Vorversuchen eine Temperatur von 180°C und eine Verweilzeit von 15 s (180 Torr) als günstig. Unter die-

sen Bedingungen ist zwar schon mit einer Abnahme von evtl. gebildetem **15** zu rechnen, es sollte aber noch möglich sein, entstandenes **15** gaschromatographisch nachzuweisen (bei 195 °C, 170 Torr und 12s thermolysiert **15** zu etwa 30%).

Der Umsatz von **6** betrug bei 180 °C 36%. Das Gaschromatogramm zeigte die Bildung von etwa 34% **11** und 2% einer Substanz an, die eine Retentionszeit von 474s aufwies, identisch mit der von authentischem **15**. Zugabe von reinem **15** zu der Probe vergrößerte lediglich das Signal bei $t_R = 474s$, ließ aber keinen neuen Peak auftreten. Gab man zu einer Probe des Thermolyseproduktes einen Tropfen Hexachlorcyclopentadien und registrierte anschließend das Gaschromatogramm, so wurde das Verschwinden des Peaks mit $t_R = 474s$ festgestellt. Diese Befunde fordern die Bildung von etwa 2% **15** bei 36% Umsatz²⁷⁾.

Thermolyse von Diazotricyclo[4.2.2.0^{2,5}]decen **12**

Die Darstellung von **12** erfolgte über die Cycloaddition von 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion an Bicyclo[4.2.0]octatrien. Das unerwünschte Nebenprodukt **20** dieser Cycloaddition wird in größeren Mengen hauptsächlich bei Raumtemperatur gebildet, während bei 100 °C etwa gleiche Teile **20** und **21** erhalten werden²⁸⁾.



Die Cycloaddition wurde deshalb folgendermaßen modifiziert: Zu vorgelegtem Cyclooctatetraen in siedendem Xylol gab man das Triazolindion und erreichte eine 69proz. Addition im gewünschten Sinn zu **21**. Die Weiterverarbeitung zu **12** hielt sich eng an die publizierte Vorschrift. Die Thermolyse von **12** ist bereits untersucht worden^{15,16)}. Die Untersuchungen wurden bei relativ niedrigen Temperaturen (150 – 160 °C) und längeren Kontaktzeiten durchgeführt. Als Produkte werden *cis,cis*-Cyclooctadien **11** und eine geringe Menge **10** angegeben.

Die hier beschriebene Thermolyse von **12** wurde im Strömungs-System ausgeführt. Bei einem typischen Versuch (290 °C, Verweilzeit 2s, 34 Torr) konnten bei 40% Umsatz sechs Produkte gaschromatographisch identifiziert werden: **11** (88.3%), **15** (5.6%), **10** (2.6%), **16** (1.1%), **6** (1.6%), **17** (0.8%).

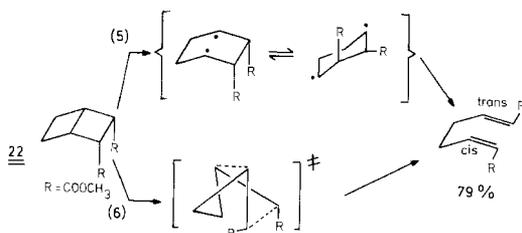
Es ist wahrscheinlich, daß diese Produktverteilung nicht charakteristisch für den Primärzerfall der Azoverbindung **12** ist, sondern daß der Gehalt einiger Produkte von der Thermolabilität anderer abhängt. So ist beispielsweise die Frage von Interesse, ob **15** bei der Thermolyse von **12** direkt aus der Azoverbindung oder indirekt über **10** gebildet wird. Da **10** unter genau gleichen Bedingungen (290 °C, Verweilzeit 2s, 34 Torr) zu

91% umgesetzt wird, kann gefolgert werden, daß sich bei der Thermolyse von **12** höchstens etwa 28% **10** gebildet haben. **10** liefert etwa 20% **15** unter diesen Bedingungen, das würde im vorliegenden Fall der Thermolyse von **12** etwa 5.6% **15** entsprechen, in bemerkenswerter Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund. Dies kann als Hinweis darauf gewertet werden, daß **15** zum größten Teil auf dem Weg gebildet wird, der auch zur Entstehung von **15** ausgehend von **10** führt. Am auffallendsten ist jedoch das unterschiedliche Verhältnis von **11**:**15** bei der Thermolyse von **10** bzw. **12**. Während beim Zerfall von **12** nur etwa 5% **15** neben 88% **11** entstehen, also **11**:**15** \approx 16:1, bilden sich die Isomeren bei der Pyrolyse von **10** im Verhältnis **11**:**15** \approx 3:1. Dieses Resultat ist nur schwer mit einem Mechanismus über eine gemeinsame Zwischenstufe in Einklang zu bringen, es liegt näher, verschiedene Reaktionswege zu postulieren.

Diskussion

Thermolyse des Tricyclooctansystems

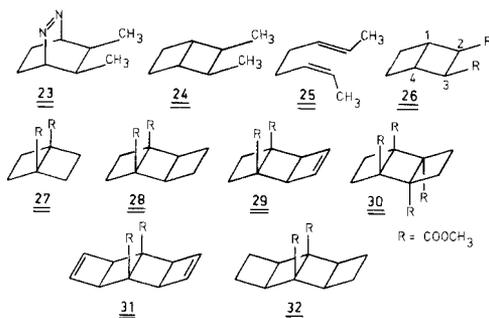
Die thermische Labilität des Bicyclo[2.2.0]hexans (**4**) ist aufgrund seiner Struktur leicht zu erklären. Die innere, zentrale σ -Bindung (1.57 Å) als Bestandteil zweier zu etwa 11.5° gefalteter Cyclobutanringe²⁹⁾ setzt bei der Dissoziation einen Teil der Spannungsenergie der beiden Vierringe frei³⁰⁾. Dies hat eine relativ niedrige Aktivierungsenergie von 36.0 kcal/mol^{18,32)} zur Folge. Für die stereoselektive Spaltung des Bicyclus zum Hexadien stehen zwei Mechanismen zur Diskussion. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die hohe Stereoselektivität ihre Ursache in der konformativen Beweglichkeit eines Cyclohexandiyl-Diradikals hat (5), und daß eine symmetrieerlaubte $[\sigma_s^2 + \sigma_a^2]$ -Spaltung (6) aus sterischen Gründen nicht in Betracht zu ziehen ist. Am Beispiel der sterisch besonders anspruchsvollen Verbindung **22**¹⁷⁾, die in dieser Hinsicht dem *syn*-Tricyclus **9** entspricht, sind die beiden Möglichkeiten (5) und (6) skizziert.



Auch die Resultate der Thermolysekinetik 1,4-disubstituierter Bicyclo[2.2.0]hexane³³⁾ stützen einen stufenweisen Mechanismus (5). Ferner lassen sich recht gute thermochemische Schätzungen der Arrheniusparameter auf der Basis von (5) vornehmen^{7b)}. Die 1,4-Cyclohexandiyl-Diradikale werden in diesem Fall offensichtlich auch durch Thermolyse entsprechender Azoverbindungen erzeugt, denn beim Zerfall von **23** entstehen 51.5% **25**, verglichen mit 54.9% bei der Isomerisierung von **24**³⁴⁾.

Ein Befund, der sich praktisch nicht mit einem konzertierten Mechanismus (6) vereinbaren läßt, ist die Tatsache, daß die unimolekulare Isomerisierungsgeschwindigkeit von *exo*-2,3-disubstituierten Bicyclohexanen **26** relativ unabhängig von R ist, d.h. nur die 1,4- σ -Bindung wird im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt k_1 gespalten, wäh-

rend die 2,3- σ -Bindung erst im Folgeschritt k_2 mit wesentlich kleinerer Aktivierung gelöst wird. In Tab. 1 sind die kinetischen Daten der Bicyclohexanderivate **27**–**32** angeführt, die diese Aussage deutlich belegen.

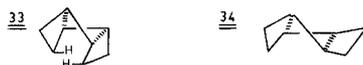


Tab. 1. Arrheniusparameter der Polycyclen **27**–**32** (die Standardabweichungen betragen in der Regel 1–2 kcal/mol für E_a bzw. 0.6 für $\log A$)

Verbindung	E_a (kcal/mol)	$\log A$ (s^{-1})	Lit.
27	25.5	12.1	33d)
28	25.5	12.6	33e)
29	24.1	11.5	33e)
30	26.5	12.2	33e)
31	24.5	12.0	33d)
32	24.1	11.9	33d)

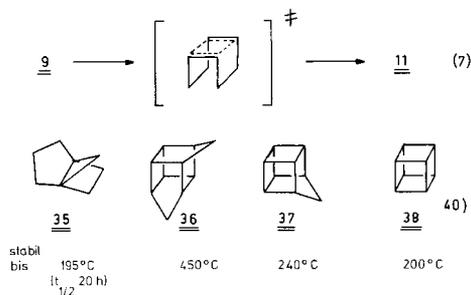
Die Geschwindigkeitskonstante für die unimolekulare Isomerisierung ist praktisch unabhängig davon, ob kein, ein oder zwei anellierte Cyclobutan- bzw. Cyclobutenringe am Bicyclohexangerüst vorhanden sind. Dieser Befund ist unvereinbar mit einem Mechanismus, bei welchem im Übergangszustand beide σ -Bindungen teilweise gebrochen sind, steht aber voll in Einklang mit dem stufenweisen Verlauf (5). Die beobachtete Inversion des Bicyclohexansystems fordert ebenfalls einen Mechanismus, bei dem ausschließlich *eine* σ -Bindung gespalten wird^{7a,19)}.

Zwei Resultate bei der Thermolyse der Tricyclooctane **9** und **10** sind mit einer $[\sigma_a^2 + \sigma_s^2]$ -Cycloreversion unverträglich. Zum einen findet die eben erwähnte Inversion auch bei **9** statt, d. h. das instabilere **9** wandelt sich in das stabilere Isomere **10** um (der umgekehrte Prozeß wird nicht beobachtet). Zum anderen ist die höhere Reaktivität von **9** nicht mit einem Übergangszustand **33** in Einklang zu bringen.



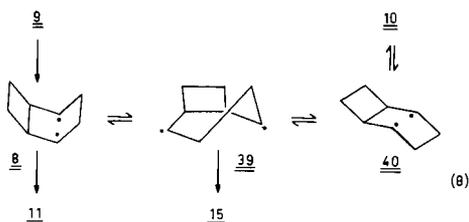
Die Vierringe in **9** und **10** sind im Gegensatz zu Cyclobutan (Interplanarwinkel 35°) nur sehr schwach gefaltet (Interplanarwinkel etwa 9°³⁵⁾), und bei **9** wird im Übergangszustand **33** jeweils ein Wasserstoff in die Sphäre des gegenüberliegenden Vierringes hineingedrückt³⁶⁾. Demnach müßte der *anti*-Tricyclus **10**, bei dessen Isomerisierung diese

zusätzliche sterische Behinderung des aktivierten Komplexes nicht gegeben ist, unter mildereren Bedingungen thermolysierbar sein, was den Versuchsergebnissen widerspricht. Die Ursache der größeren Thermolabilität des *syn*-Tricyclus **9** ist in seiner Struktur zu suchen (siehe weiter unten). Neben einem $[\sigma_s^2 + \sigma_a^2]$ -Prozeß³⁷⁾ ist noch die konzertierte, symmetrieverbotene $[\sigma_s^2 + \sigma_s^2]$ -Cycloreversion von **9** zu **11** zu diskutieren (7).



Obwohl die Symmetrierauswahlregeln keineswegs die Existenz und das Beobachten verbotener Prozesse ausschließen³⁸⁾, ist nur in Extremfällen mit dem Auftreten einer solchen pericyclischen Reaktion zu rechnen. Eine Reihe von hochgespannten Kohlenwasserstoffen **35** – **38**, die z. T. das Bicyclo[2.2.0]hexangerüst enthalten, aber aus sterischen Gründen nicht in der Lage sind, den stufenweisen Verlauf (5) einzuschlagen, sind thermisch bemerkenswert stabil, obwohl sich prinzipiell und geometrisch vorteilhaft die $[\sigma_s^2 + \sigma_s^2]$ -Reversion anbieten würde. Hier tritt der elektronische Nachteil dieser 4e-Reaktion offen zutage^{9b,39)}. Selbst die sehr gespannten [2.2.2]-Propellane⁴¹⁾, die bei vergleichsweise milden Bedingungen einer Reversion unterliegen, stellen nur scheinbar eine Ausnahme dar. Größere Flexibilität und damit verbundene through-bond-Kopplung im entstehenden Diradikal lassen die Fragmentierung symmetrieerlaubt werden.

Die vorangegangene Diskussion zeigt, daß die Isomerisierung von Molekeln mit Bicyclo[2.2.0]hexangerüst mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit einem stufenweisen Mechanismus folgt, bei welchem primär die gespannteste σ -Bindung gespalten wird. Das auf diese Weise gebildete Cyclohexandiyl-Diradikal reagiert sodann bevorzugt aus jener Konformation weiter, die aus stereoelektronischen Gründen die besten Voraussetzungen für eine möglichst geringe Aktivierungsenergie der zweiten σ -Spaltung mitbringt.



Schema (8) zeigt den Mechanismus der Thermolyse von **9** und **10**, der allen experimentellen Befunden gerecht wird.

Die Bildung der Nebenprodukte **6**, **16** und **17** kann zum Teil über ein Octadiendiyldiradikal erfolgen^{10b,42)}, die vorliegenden Experimente lassen jedoch darüber keinen eindeutigen Schluß zu. Eine weitere Bildungsmöglichkeit für **6** wird weiter unten besprochen.

Das intermediäre Auftreten der Diradikale **8**, **39** und **40**, über deren Lebensdauer allerdings noch keine Aussagen gemacht werden können, ist demnach sehr wahrscheinlich. Es bleibt noch zu beantworten, welchen ungefähren Energieinhalt diese Gebilde haben, und warum die *syn*-Verbindung **9** thermolabiler als das Stereoisomere **10** ist.

Wenngleich die genaue Gasphasenkinetik von **9** und **10** noch nicht beschrieben worden ist⁴³⁾, so lassen sich doch aus zwei publizierten Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierung von **9** und **10** zu **11** approximative Aktivierungsparameter ableiten^{15,44)}; diese sind zusammen mit eigenen vorläufigen Ergebnissen und den entsprechenden Daten der Diene **13** und **14** in Tab. 2 angeführt.

Tab. 2. Arrheniusparameter der Tricyclen **9**, **10**, **13** und **14**

Verbindung	E_a (kcal/mol)	$\log A$ (s^{-1})	ΔH^\ddagger (kcal/mol)
9	$\approx 31.7^{15,44)}$	≈ 13.6	≈ 30.8
	$31.4^{43)}$	13.4	30.6
10	$\approx 32.0^{15,44)}$	≈ 13.0	≈ 31.2
	$35.5^{43)}$	14.6	34.7
13 ⁴⁵⁾	30.5 ± 0.16	14.2 ± 0.09	
	28.8 ± 0.6	13.3 ± 0.34	
14 ⁴⁵⁾	32.5 ± 0.17	14.0 ± 0.09	
	32.4 ± 0.9	14.1 ± 0.56	

Die um etwa 2 kcal/mol geringere Aktivierungsenergie des *syn*-Isomeren **13** wurde mit der durch Torsionsspannung erhöhten Grundzustandsenergie von **13** gegenüber **14** erklärt⁴⁵⁾. Die höhere Reaktivität von **9** läßt sich völlig analog mit höherer Pitzer- und van der Waals-Spannung in **9**, verglichen mit **10**, deuten. Auch in den folgenden Strukturparametern kommt dies zum Ausdruck³⁵⁾.

	9	10
$(C-C)_{av}$ (Å)	1.566	1.557
χ C-1, C-2, C-3	119.0°	111.9°
χ $\delta^{46)}$	5°	0°

Die Energie der Diradikale **8**, **39** und **40** läßt sich abschätzen und mit den Grundzustandsenergien von **9** und **10** sowie mit den Energien der aktivierten Komplexe vergleichen. Dazu werden die Bildungswärmen aus Benson-Inkrementen¹²⁾ errechnet und mit notwendigen Korrekturen für Spannungsenergien versehen. Tab. 3 zeigt die auf diese Weise gewonnenen thermochemischen Parameter.

Daß die Bildungswärme von **39** z. B. danach um etwa 6 kcal/mol energetisch unter dem Übergangszustand **10**[‡] liegt, darf jedoch nicht ohne weiteres mit dem Zwischenproduktcharakter von **39** erklärt werden, da bei Singlett-Diradikalen noch eine Korrektur von $0.75 \Delta_{ST}$ (Δ_{ST} = Energieunterschied zwischen Singlett- und Triplett-diradikal)

anzubringen ist⁴⁹⁾. Wie weiter unten gezeigt wird, ist Δ_{ST} allerdings sehr klein, so daß es aus diesem Grund gerechtfertigt ist, den thermochemischen Schätzwerten von **8**, **39** und **40** Vertrauen entgegenzubringen. Ihr energetischer Abstand von den Übergangszuständen **9[‡]** und **10[‡]** scheint mithin signifikant zu sein und weist sie als labile Zwischenstufen aus⁵⁰⁾. Eine detailliertere theoretische Untersuchung folgt weiter unten.

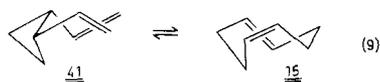
Tab. 3. Berechnete Standardbildungsenthalpien^{a)} von Kohlenwasserstoffen, Diradikalen und Übergangszuständen

Verbindung	9	10	8	39	40	9[‡]
ΔH_f^0 (kcal/mol)	55.3 50.3 ^{b)} 53.2 ^{b)}	51.3 45.4 ^{b)} 49.0 ^{b)}	81.5	79.5	81.5	85.9
	10[‡]	6	7 (= 6[‡])	11	15	
	86.0	≈ 44.0 39.8 ^{c)}	67.1	24 ^{d)}	39 ^{d)}	

a) s. Lit. 47a). – b) s. Lit. 47b). – c) s. Lit. 47c). – d) s. Lit. 56, 57).

Thermolyse von Divinylcyclobutan **6**

Die überwiegende Bildung von **11** neben nur wenigen Prozenten **15** bei der Pyrolyse von **6** zeigt schon recht deutlich, daß das Gleichgewichtsgemisch aus **8**, **39** und **40** kaum als Zwischenstufe für die Bildung von **11** in Frage kommt, da sonst in Analogie zur Spaltung von **9** und **10** größere Mengen an **15** zu erwarten wären. Aber auch energetische Gründe schließen eine Beteiligung von **8**, **39** und **40** aus. Aus den Bildungswärmen der Tab. 3 erhält man als unteren Grenzwert für die Aktivierungsenergie des Prozesses **6** → **8** ΔH^\ddagger (min) = 37.5 kcal/mol. Der gemessene Wert für die Umwandlung **6** → **11** ist $\Delta H^\ddagger = 23.1$ kcal/mol^{10b)}. Die Differenz von $\Delta\Delta H^\ddagger = 14.4$ kcal/mol liegt weit außerhalb der Fehlerbreite sowohl experimenteller Aktivierungsenthalpien als auch geschätzter Parameter. Der Übergangszustand **7**, der sich energetisch also beträchtlich von dem Diradikal **8** oder einem diradikaloiden Übergangszustand unterscheidet, ist deshalb als pericyclisch zu formulieren. Auch für das bei 36% Umsatz mit 2% anfallende **15** ist der diradikaloide Weg aufgrund der hohen Energiedifferenz auszuschließen. Ein plausibler Mechanismus für die Bildung von **15** hingegen ist ein „quasi-chair“-Prozeß (**9**)^{52a)}, der aus einer gefalteten Konformation **41** von **6** heraus erfolgt.



Aus dem Produktverhältnis erhält man für die Bildungswärme des Übergangszustandes **41[‡]** etwa 70 kcal/mol^{52b)}. Wie die Thermolyseexperimente mit **15** gezeigt haben, ist (**9**) bei höheren Temperaturen vermutlich reversibel^{52, 53, 55b)}.

Mehrere Autoren haben sich mit der Frage nach dem Unterschied zwischen diradikaloidem und pericyclischem Verlauf der Cope-Reaktion befaßt^{2, 3, 34)}. Obwohl es schwie-

rig ist, aufgrund unterschiedlicher Untersuchungsmethoden (experimentell, thermochemisch geschätzt, semiempirisch-theoretisch) und Aussagen ein einheitliches Bild dieser Reaktion zu zeichnen, sind in Abb. 1 verfügbare Befunde in einem Schema zusammengefaßt worden.

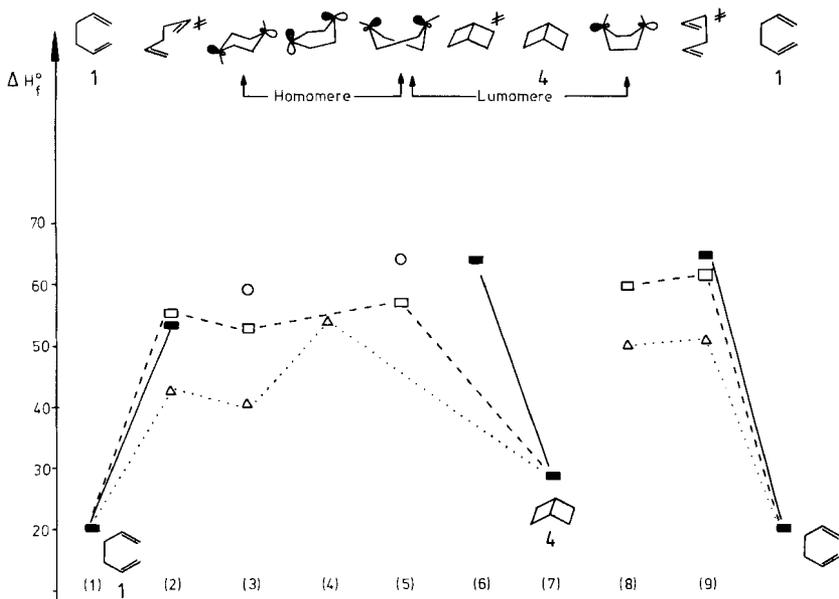


Abb. 1. Schematische Zusammenfassung von experimentellen und theoretischen Befunden bezüglich des Mechanismus der Cope-Reaktion von 1,5-Hexadien. Energiewerte in kcal/mol.

Werte: ■ experimentell (—), □ Dewar (---), Δ McIver (···), ○ Schmid-Doering-Benson (Referenzen siehe Text).

Die Werte von Dewar und McIver sind willkürlich auf ΔH_f^0 (exp) von 1 bezogen. Mit Ausnahme von Spalte (5), □, wurde Konfigurationswechselwirkung (CI) nicht berücksichtigt. Der Wert für 4 (Spalte (7)) ist nach der Gruppenwertmethode berechnet und wird vom wahren Wert erfahrungsgemäß nur wenig abweichen (molekularmechanisch berechnete Werte: 25.8, 27.2^{47b}). Aufgrund lumomerer Beziehung ist zwischen Spalte (7) und (8) keine Verbindung gezeichnet worden

Die semiempirischen Modelle sagen eine äußerst instabile Zwischenstufe, das Cyclohexandiyl, voraus, was im Gegensatz zur Inkrementmethode steht, nach der das Diradikal (Abb. 1, Spalte (3)) über dem Übergangszustand liegt. Die unbekannte Größe ist hierbei jedoch die Differenz zwischen Inkrementwert und Singlettdiradikalenergie. Die Modellstudien haben jedoch eine Erklärung für die experimentelle Tatsache gegeben, daß die Thermolyse der Bicyclo[2.2.0]hexane hoch stereoselektiv zu jenen Produkten führt, die sich auch vom sesselförmigen Übergangszustand (Spalte (2)) bzw. Diradikal (Spalte (3)) ableiten. Die Umwandlung zwischen dem Übergangszustand (Spalte (6)) und den Diradikaloiden (Spalte (3), (4) und (5)) ist symmetrieehrent. Hingegen sind der Boot-Cope-Übergangszustand bzw. die von ihm abgeleitete sehr instabile Zwischenstufe (Spalte (9) und (8)) lumomer zu diesen Gebilden; die Isomerisierung ausgehend vom Bicyclus 4 ist also verboten.

Die beiden lumomeren Boot-Diradikaloide (Spalte (5) und (8)) sind demnach für das Verständnis dieser Hyperfläche von zentraler Bedeutung. Diese beiden Invertomeren unterscheiden sich durch dominierende through-space- bzw. through-bond-Kopplung⁵⁴, die kontrollierend für die Weiterreaktion zum Ringschlußprodukt (7) oder Konformeren (3) einerseits bzw. zum Fragmentierungsprodukt (10) andererseits ist.

Die in Abb. 1 zu erkennende energetische und strukturelle Verwandtschaft zwischen dem pericyclischen Übergangszustand (Spalte (2)) und dem Sesseldiradikaloid (Spalte (3)) hat eine wichtige Konsequenz. Substituenten sollten in der Lage sein, diese beiden Spezies in den verschiedenen Positionen unterschiedlich zu beeinflussen. In der Tat ist kürzlich der Substituenteneinfluß auf die Cope-Reaktion in dieser Weise diskutiert und gedeutet worden⁵⁵.

Mit diesen Kenntnissen und den thermochemischen Daten der Tab. 3 kann das Energieprofil der Thermolysereaktionen von **9** und **10** konstruiert werden (Abb. 2).

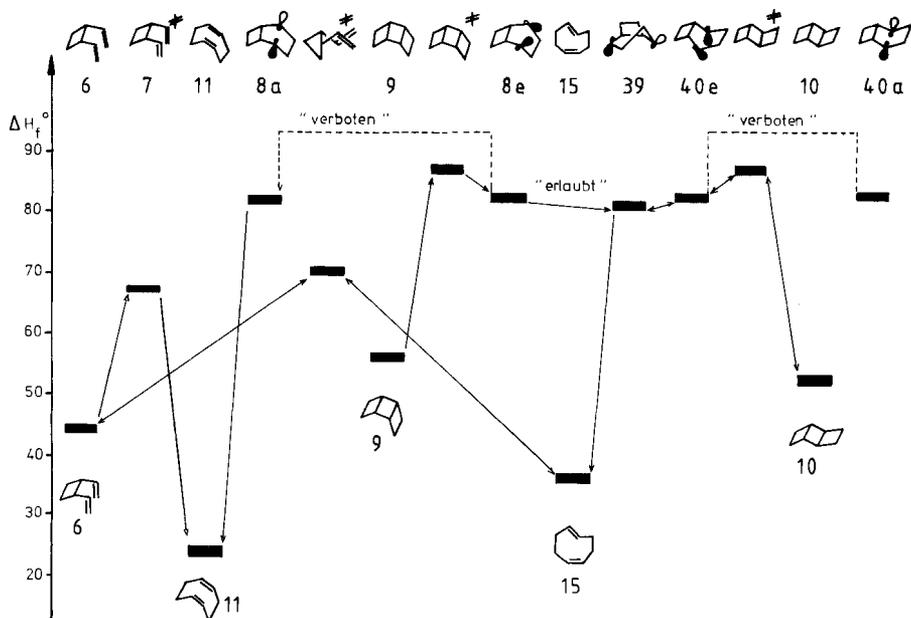
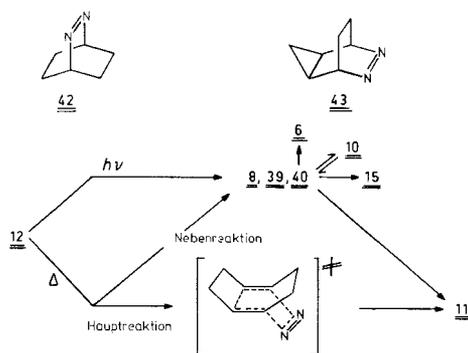


Abb. 2. Energieprofil diagramm der Thermolyse von **9** und **10** sowie der Boot-Cope-Reaktion von **6**. Zu den einzelnen Energiewerten (in kcal/mol) vgl. Tab. 3

Thermolyse und Photolyse des Diazatricyclodecens **12**

Ein wesentlicher Unterschied der Boot-Cope-Umlagerung von **6** gegenüber der von **1** liegt also im Energieunterschied zwischen pericyclischem Übergangszustand und dem entsprechenden Diradikaloid. Es sollte grundsätzlich möglich sein, die Diradikaloide **8**, **39** und **40** auch durch andere Fragmentierungsreaktionen unabhängig zu erzeugen und so die oben aufgestellte Hypothese zu überprüfen. Es ist naheliegend, in der Azoverbindung **12** eine derartige Vorstufe zu vermuten. Die drastische Vergrößerung des Pro-

duktverhältnisses **11**: **15** bei der Thermolyse von **12** im Vergleich zu **10** ist allerdings nur schwer mit einer gemeinsamen Zwischenstufe (**8**, **39** und **40**) zu vereinbaren. Der Thermolysemechanismus von **12** ist diradikalisch formuliert worden, eine Beteiligung des Vierrings bei der N₂-Eliminierung wurde aufgrund einer gefundenen Aktivierungsentropie von $\Delta S^\ddagger = + 11$ eu ausgeschlossen¹⁶⁾. Bemerkenswert jedoch ist, daß **12** gegenüber der Referenzverbindung **42** eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie um 5 kcal/mol aufweist, ein Faktum, das bei der Diskussion um eine Cyclobutylpartizipation nicht ohne weiteres vernachlässigt werden darf. Obwohl die Spannungsenergien von Drei- und Vierring nahezu gleich sind⁵⁸⁾, besteht doch zwischen den beiden kleinen Ringen ein erheblicher Unterschied im Hinblick auf den Grad der Bindungsverbiegung. Der „bent-bond“-Charakter ist im Cyclopropan mit 22° erheblich ausgeprägter als im Cyclobutan mit 7°⁵⁹⁾. Alle Prozesse, die von dieser Eigenschaft der kleinen Ringe profitieren, werden somit beim Cyclopropan bevorzugt ablaufen. Es ist daher verständlich, daß die Cyclopropylazoverbindung **43** aus diesen Gründen erheblich rascher zerfällt als **12**. Für eine Beteiligung des Vierrings bei der Thermolyse von **12** sprechen aber neben dem oben erwähnten Thermolysevergleich mit **10** und der reduzierten Aktivierungsenergie insbesondere noch zwei Befunde. Zum einen fallen Arrheniusparameter der Fragmentierung von **43** keineswegs aus dem durch **12** und **42** gesteckten Rahmen (E_a (**43**) = 24.3 kcal/mol, $\Delta S^\ddagger = 8.9$ eu in Pyridin⁶⁰⁾), so daß das Argument bezüglich der negativen Aktivierungsentropie entfällt¹⁶⁾. Zum anderen beeinflussen Cyclobutanringe den sterischen Verlauf der Azopyrolyse in hoch selektiver Weise, ein deutlicher Hinweis auf Partizipation⁶¹⁾. Zwei Thermolysemechanismen werden deshalb für **12** angenommen: Die Hauptreaktion wird als $[\sigma_s^2 + \sigma_s^2 + \sigma_s^2]$ -Cycloreversion formuliert, sie liefert ausschließlich **11**. In einer Seitenreaktion werden die Diradikaloide **8**, **39** bzw. **40** für die Bildung der Nebenprodukte verantwortlich gemacht. Hiermit wird deutlich, daß die Azoverbindung **12** an der Grenze zwischen konzertiertem und diradikalischem Zerfall einzuordnen ist.

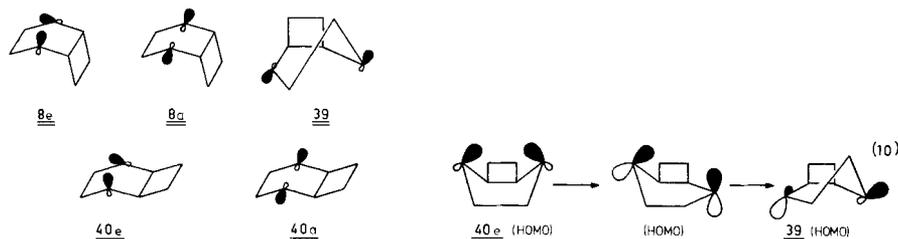


Während die thermische Aktivierung von **12** also keinen effizienten Zugang zu den Diradikaloiden eröffnet, könnte eine Photospaltung von **12** – unter Vermeidung des thermisch konzertierten Prozesses – die Bildung dieser Spezies ermöglichen. Photolyseexperimente von **12** sind beschrieben worden¹⁵⁾, sind aber insofern mit der oben aufgestellten Hypothese nicht in Einklang zu bringen, als zwar **6**, **10** und **11**, aber kein **15**

gefunden wurden. Nach dem bisher Dargelegten sollte **15** jedoch ein notwendiges Folgeprodukt sein. Die Photolyseexperimente wurden deshalb wiederholt und modifiziert. Tatsächlich bildet sich bei Bestrahlung in Pentan oder Acetonitril ein Produktgemisch, das neben den schon erwähnten Kohlenwasserstoffen auch ca. 50% **15** enthält⁶²⁾. Die photochemische Bildung ähnlicher Diradikaloide, wie sie bei der Thermolyse von **9** und **10** postuliert wurden, liegt deshalb nahe^{62b)}.

Struktur der Diradikaloide

In Anbetracht des Interesses, das diradikaloide Gebilde^{49,51,63)} für sich beanspruchen, soll im folgenden die Struktur von **8**, **39** und **40** unter drei Aspekten mit theoretischen Hilfsmitteln untersucht werden. Im Zusammenhang mit ihrer Reaktivität ist die Kenntnis a) der relativen Energie, b) der Elektronenstruktur (Konjugation zwischen den beiden einsamen Elektronen) und c) des Energieunterschieds zwischen Singlett- und Triplett-Zustand dieser Diradikale von Bedeutung. Mit einer semiempirischen und einer ab initio-Methode wurde versucht, diese Daten zu erhalten. Um eine aufwendige Suche der Energieminima zu vermeiden, wurden von fünf Diradikalkonformeren die geometrischen Koordinaten an Hand von Molekülmodellen bestimmt.



Die Ergebnisse von INDO-Rechnungen sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Tab. 4. INDO-Energien und Orbitalsymmetrien (Frontier-Orbitale) der Diradikaloide. Symmetrieelement in **8e**, **8a**, **40e** und **40a** ist eine Spiegelebene, in **39** eine Pseudo- C_2 -Drehachse. Positives Vorzeichen bedeutet erhebliche (direkte oder indirekte) Wechselwirkung zwischen den Radikalhybridorbitalen

Diradikaloid	rel. tot. Energie in kcal/mol	HOMO- Symmetrie	LUMO- Symmetrie	Homokonjugation (through-space)	Hyperkonjugation (through-bond)
8e	32.2	S	A	+	-
8a	9.8	A	S	-	+
39	0	„A“ (pseudo C_2)	„S“ (pseudo C_2)	-	+
40e	31.6	S	A	+	-
40a	11.6	A	S	-	+

Das Orbitalkreuzen beim Übergang **8e** = **8a** bzw. **40e** = **40a** signalisiert die Lumomen-Beziehung^{3d, 63a)} zwischen diesen Invertomeren. Daß die Umwandlung zwischen **8e** bzw. **40e** und **39** symmetrieerlaubt ist, ist vielleicht auf den ersten Blick nicht so leicht zu erkennen, wird aber an der Reaktionsfolge (10) deutlich.

Die starke hyperkonjugative Wechselwirkung mit der zentralen Cyclobutan-CC-Bindung in **8a**, **39** und **40a** ist ferner dafür verantwortlich, daß diese Invertomeren symmetrieeerlaubt zu den entsprechenden Dienen spalten können (im Fall von **40a** ist allerdings diese Reaktion aus thermochemischen Gründen untersagt, da sie zu einem hochgespannten *trans,trans*-Cyclooctadien führen würde). Energiedifferenzen zwischen den direkt überlappenden Diradikaloiden **8e** und **40e** und den hyperkonjugativ wechselwirkenden Spezies **8a**, **39** und **40a** werden im INDO-Modell stark übertrieben.

Ab initio-SCF-Methoden mit anschließender sehr begrenzter Konfigurationswechselwirkung sind mehrfach auf Diradikalprobleme angewandt worden^{63b,e}. Die einfachste qualitative Beschreibung eines Moleküls mit einem Paar ganz oder teilweise entkoppelter Spins läßt sich durch das Vier-Zustände-Modell erreichen⁵¹). In diesem Modell spielen zwei fast nichtbindende Molekülorbitale eine dominierende Rolle.

$$\begin{aligned} |a\rangle &= \lambda |A\rangle + \sqrt{1-\lambda^2} |B\rangle \\ |b\rangle &= \lambda |B\rangle - \sqrt{1-\lambda^2} |A\rangle \end{aligned}$$

Diese Molekülorbitale werden als Linearkombination aus Gruppen- oder Atomorbitalen $|A\rangle$ bzw. $|B\rangle$ gebildet. Bei homosymmetrischen Spezies, bei welchen $|A\rangle$ und $|B\rangle$ durch ein Symmetrieelement ineinander übergeführt werden, ist eine delokalisierte Beschreibung angezeigt, entsprechend der oben formulierten Linearkombinationen mit $\lambda = 1/\sqrt{2}$. Hetero- oder unsymmetrische Diradikale enthalten lokalisierte Molekülorbitale mit $\lambda = 1$. Dieses Vier-Zustände-Modell liefert für reine biradikaloide Geometrien einen kovalenten Singlett- und einen nahe liegenden Triplett-Zustand sowie zwei angeregte, zwitterionische Singlett-Zustände. Am Aufbau der drei Singlett-Zustände sind folgende Konfigurationen beteiligt:

$$\begin{aligned} |a^2\rangle &= (\Phi_1 \alpha) \dots (\Phi_{N-1} \beta) (a \alpha) (a \beta) \\ |b^2\rangle &= (\Phi_1 \alpha) \dots (\Phi_{N-1} \beta) (b \alpha) (b \beta) \\ |ab\rangle &= (\Phi_1 \alpha) \dots (\Phi_{N-1} \beta) \frac{1}{\sqrt{2}} [(a \alpha) (b \beta) - (a \beta) (b \alpha)] \end{aligned}$$

Diese Konfigurationen unterscheiden sich in der Besetzungszahl der Frontierorbitale $|a\rangle$ und $|b\rangle$. Aus diesem Grund wird für die Berechnung der Diradikaloide **8**, **39** und **40** die „restricted open shell“-Methode nach *Nesbet*^{63b,e} verwendet. Die SCF-Prozedur wird für die Konfiguration

$$|\bar{a}\bar{b}\rangle = (\Phi_1 \alpha) \dots (\Phi_{N-1} \beta) (a \alpha) (b \beta)$$

durchgeführt, und aus den so erhaltenen Molekülorbitalen werden die Singlett- und Triplettkonfigurationen

$$S(ab), S(a^2), S(b^2), T(ab) \text{ und } T(ac)$$

aufgebaut. Anschließend lassen sich durch eine Konfigurationswechselwirkung der Ordnung (3×3) für Singletts und (2×2) für Triplets die Zustände erhalten.

Für die drei Diradikale **8**, **39** und **40** werden sehr kleine S_0T_1 -Differenzen erhalten (Tab. 5, Abb. 3). Dieser Befund ist, wie weiter oben schon angedeutet, bedeutsam. Es wurde darauf hingewiesen^{3c,49}, daß thermochemische Schätzwerte¹²) für Diradikale dann zuverlässig seien, wenn der Singlett-Triplett-Abstand sehr kleine Werte annimmt. Die ab initio-Rechnungen stimmen beim Tetramethylendiradikal^{63b}) ausgezeichnet mit den Inkrementschätzungen überein; dies könnte daran liegen, daß in diesem Diradikal Singlett- und Triplettzustand nahezu entartet sind. Das in dieser Arbeit (Tab. 5, Abb. 3) an den Diradikalen **8**, **39** und **40** erhaltene Resultat eines sehr kleinen S_0T_1 -Abstandes stärkt mithin das Vertrauen in die nach der *Benson*-Methode gewonnenen ΔH_f° -Werte (Tab. 3).

Tab. 5. Ab initio berechnete Relativenergien der Diradikaloide **8**, **39** und **40** (minimaler Basis-Satz, STO-3G, RHF-open-shell-Nesbet-Prozedur, 3×3 -S- und 2×2 -T-CI)

	$E_{\text{rel}}(S_0)$ (kcal/mol)	$\Delta S_0 T_1$ (kcal/mol) ^{a)}
8e	10.4	1.4
8a	11.2	-1.9
39	7.8	3.2
40e	0	2.1
40a	4.9	-1.9

a) +/-Vorzeichen bedeutet S_0 unter T_1 .

In Abb. 3 sind die Resultate der Rechnungen graphisch zusammengefaßt.

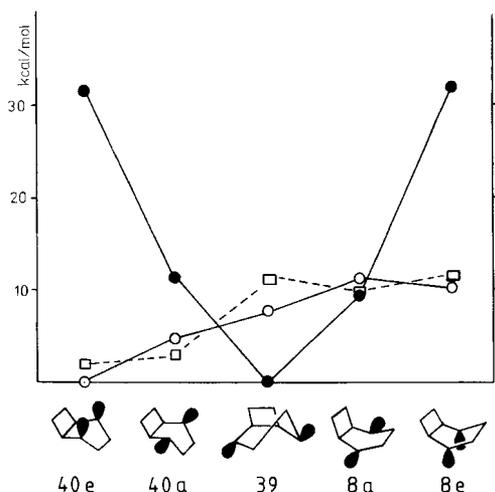


Abb. 3. INDO (●)- und ab initio- S_0 (○)- bzw. T_1 (□)-Relativenergien aus Tab. 4 und 5 in kcal/mol

Vermutlich stellen die untersuchten Konformationen nicht die energieärmsten ihrer Kategorie auf dieser Hyperfläche dar. Doch lassen sich schon aus den untersuchten Strukturen wichtige Schlüsse ziehen:

a) Die Invertomerenpaare **8e/8a** bzw. **40e/40a** unterscheiden sich deutlich durch dominierende through-space-Kopplung einerseits bzw. through-bond-Kopplung andererseits. Diese Lumomerenbeziehung hat eindeutige chemische Konsequenzen: **8a** wird direkte Vorstufe von **11** sein, ebenso **40e** von **10**.

b) **39** – im INDO-Modell sogar stabilstes Konformer – muß als unmittelbarer Vorläufer von **15** angesehen werden. Die Umwandlung **10** → **40e** → **39** → **15** ist in jedem Schritt symmetrieerlaubt, es findet kein HOMO-LUMO-Kreuzen statt. Dies mag mitentscheidend dafür sein, daß die Bildung des gespannten *cis,trans*-Diens **15** mit der Bildung des stabileren *cis,cis*-Diens **11** konkurrieren kann. Beim letzteren ist in der Sequenz **9** → **8e** → **8a** → **11** beispielsweise der Schritt **8e** → **8a** symmetrieverboten.

c) Die S_0 -Hyperfläche verläuft für die Diradikaloide **8**, **39** und **40** in weiten Bereichen sehr nahe an der T_1 -Hyperfläche. Daraus kann gefolgert werden, daß thermochemisch approximierete Bildungswärmen für diese Diradikale in den Grenzen von wenigen kcal als zuverlässig gelten dürfen.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF Aktiengesellschaft* unterstützt. Den *Rechenzentren der Universität Würzburg* und der *Freien Universität Berlin* wird für Rechenzeit, Herrn Dr. *W. Wilker* für einige Rechnungen gedankt.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kofler-Heiztisch, Fa. Reichert, Werte sind nicht korrigiert. ¹H-NMR-Spektren: Varian T 60, EM 360, HA 100 (δ -Skala, TMS interner Standard). Gaschromatograph: Perkin-Elmer F 22.

syn- und *anti*-Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octan (**9** und **10**) wurden nach einer teilweise modifizierten Vorschrift¹⁴⁾ hergestellt. Die Isolierung der als Vorstufen benötigten Diene **13** und **14** geschieht nicht auf dem Umweg über den Silbernitratkomplex, sondern durch destillative Aufarbeitung der Reaktionsgemische, was eine beträchtliche Ausbeuteerhöhung zur Folge hat. Die Hydrierung erfolgt mit Pd/CaCO₃.

Gasphasenthermolyse von **9** und **10**

Beschreibung der Apparatur: Ein zylinderförmiger Ofen (Länge 30 cm, Durchmesser 15 cm, innere lichte Weite 2.8 cm) dient als Heizzone. Das Thermolyserohr (Durchmesser 2.5 cm) als Duranglas ist mit Raschigringen gefüllt. An einem Ende befindet sich ein Destillationsaufsatz mit Eduktkolben und einer Kapillare für Reinststickstoffzufuhr, am anderen Ende ist das Rohr mit einer Kühlfalle und Vakuumschluß verbunden. Die Kühlung erfolgt mit flüssigem N₂. Von Ofenmitte zu Ofenrand ergibt sich ein Temperaturgradient von 30°C (bestimmt bei einer Temp. von 250°C im Zentrum des Ofens). Die Kapillare ist so dimensioniert, daß die Verweilzeit der untersuchten Substanzen im Ofen bei Unterdrucken von 15 bis 200 Torr etwa 1 bis 10s beträgt. Die Verweilzeiten werden aus der Zeit bestimmt, in welcher eine bestimmte Substanzmenge (ideales Verhalten vorausgesetzt) die heiße Reaktionszone (mit bekanntem Volumen und Druck) bei der Reaktionstemperatur passiert hat. Diese Kontaktzeiten sind keine wahren Verweilzeiten, sie haben nur relative Bedeutung.

Thermolysen: 60–80 mg der zu thermolisierenden Substanz (**9** bzw. **10**) werden in das Eduktkölbchen gegeben. Nach Einfrieren mit flüssigem N₂ wird die Apparatur etwa 3 min auf 15 Torr evakuiert, wobei man gleichzeitig Reinststickstoff durch die Kapillare strömen läßt. Der gewünschte Druck wird mit Hilfe eines Vakuumreglers eingestellt, die Kühlung unter dem Vorratskölbchen entfernt und die nachgeschaltete Kühlfalle mit flüssigem N₂ gekühlt. Nach beendeter Thermolyse wird die Apparatur mit N₂ auf Normaldruck gebracht und das entstandene Gemisch analysiert. Die folgenden zwei Tabellen geben die Ergebnisse einer Reihe von Versuchen wieder, die Analyse erfolgte in diesen Fällen mittels NMR-Spektroskopie.

Zur ¹H-NMR-spektroskopischen Analyse sind folgende Absorptionen zu verwenden:

9: (CCl₄, 60 MHz): δ = 2.10–2.80 (m; 8 H), 2.85–3.15 (m; 4 H).

10: (CCl₄, 100 MHz): δ = 1.75–2.10 (m; 4 H), 2.20–2.60 (m; 4 H), 2.60–2.83 (m; 4 H). Zur Analyse von **10** sollte stets das 100-MHz-Spektrum Verwendung finden!

11: (CCl₄, 60 MHz): δ = 2.30 (m; 8 H, CH₂), 5.45 (m; 4 H, olefinisch).

15: (CCl₄, 60 MHz): δ = 2.05 (m; 8 H, CH₂), 5.65 (m; 4 H, olefinisch).

Tab. 6. Gasphasenthermolysen von **9**

Versuch	Druck (Torr)	Temp. (°C)	Verweilzeit (s) (relativ)	Produkte (%)			
				9	10	11	15
1	760	155	50	47	20	20	13
2	170	195	12	11	26	38	25
3	170	195	5	80	6	8	6
4	170	220	5	25	24	32	19
5	170	235	5	16	18	48	18
6	170	250	5	5	5	75	15
7	170	290	5	<5	<5	>95	<5

Tab. 7. Gasphasenthermolysen von **10**

Versuch	Druck (Torr)	Temp. (°C)	Verweilzeit (s) (relativ)	Produkte (%)		
				10	11	15
1	760	175	30	>95	<5	<5
2	170	220	12	28	48	24
3	170	195	5	>95	<5	<5
4	170	220	5	81	12	7
5	170	235	5	70	18	12
6	170	250	5	9	71	20
7	170	290	5	<5	>95	<5

Bedingungen der GC-Analyse:

Säule: 2 m, 4% SE-30 auf Chrom P, Säulentemp. 80°C, Trägergas N₂, 1 bar. Unter diesen Bedingungen haben Benzol 118s, Toluol 212s Ret.-Zeit.

Ret.-Zeiten (s)	734	598	470	449	326	252	206
Verbindung	9	11	15	10	17	6	16

Die Produktverteilung bei der Thermolyse von **10** ist auch unter Bedingungen angegeben, die für die Pyrolyse von **12** (s. weiter unten) verwendet werden: 290°C, Verweilzeit 2s, 34 Torr.

Produkt	10	11	15	17	6	16
	9.0	63.4	19.8	2.8	3.4	1.6

Charakterisierung von **15**

a) *Mit Silbernitrat*²¹⁾: Eine Lösung von Silbernitrat (170 mg, 1.00 mmol) in H₂O (1 ml) wird in der Kühlfalle der Thermolyseapparatur vorgelegt. **10** (500 mg, 4.60 mmol) wird bei 220°C und 170 Torr, wie oben beschrieben, thermolysiert. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit Pentan gewaschen und aus Ether/Methanol (1:1) umkristallisiert. Man erhält farblose, lichtbrechende Kristalle. Schmp. 180°C (Lit.²¹⁾ 180–181°C).

b) *Mit Diphenyldiazomethan*²²⁾: Eine Lösung von Diphenyldiazomethan (120 mg, 0.62 mmol) in Ether (1 ml) wird in der Kühlfalle der Thermolyseapparatur vorgelegt. Man thermolysiert **9** (300 mg, 2.80 mmol) bei 195°C und 170 Torr. Die rote Diphenyldiazomethanlösung in der Kühlfalle entfärbt sich rasch und wird blaßgelb. Nach 2 h bei Raumtemp. wird der Ether abdestilliert und der Rückstand durch DC (Kieselgel, Benzol/Essigester 4:1) gereinigt. Das Addukt konnte jedoch nicht kristallin erhalten werden.

¹H-NMR (CCl₄, 60 MHz): δ = 1.10–2.60 (m; 9H, aliphatische H), 4.05–4.60 (m; 1H, α-Azo-H), 5.50–5.90 (m; 2H, olefinische H), 7.10–7.85 (m; 10H, aromatische H).

c) *Dimerisierung*: **10** (100 mg, 0.93 mmol) wird bei 220°C und 170 Torr thermisch zersetzt. Das Thermolysegemisch wird 1 d bei Raumtemp. unter Luftausschluß stehengelassen. Dabei scheidet sich ein weißer Feststoff aus, der nach mehrmaligem Auskochen mit Ether teilweise in Lösung geht. Die etherische Lösung wird zur Trockene eingedampft und das Rohprodukt bei 0.001 Torr (120°C) sublimiert. Weiße Kristalle, Schmp. 120°C (Lit.^{14,22}) Schmp. 121°C).

d) *Isomerisierung zu 11²¹⁾*: **9** (100 mg, 0.93 mmol) wird bei 195°C und 170 Torr thermolysiert. Nach Zugabe von 50 mg CHCl₃ (als Standard) wird das ¹H-NMR-Spektrum registriert. Wird diese Lösung mit einigen Körnchen Iod versetzt und einen Tag bei Raumtemp. im Dunkeln stehen gelassen, erfolgt quantitative Isomerisierung von **15** zu **11**.

Thermolyse von **9** und **10** in Lösung

9 bzw. **10** (80 mg) werden in Hexachlorbutadien im thermostatisierten Heizbad erhitzt. Die Produktverteilung wird NMR-spektroskopisch bestimmt.

	Temp. (°C)	Dauer (s)	Produkte (%)			
			9	10	11	15
9	195	20	22	24	35	19
10	225	30	38	41	21	

Abfangversuche mit Hexachlorcyclopentadien (**18**)

In Lösung: Der *syn*-Tricyclus **9** wird in Hexachlorcyclopentadien als Lösungsmittel bei 150°C (10 min) bzw. 195°C (20s) thermolysiert. In beiden Versuchen kann neben der Additionsverbindung **19** auch *cis,cis*-Cyclooctadien (**11**) an Hand der charakteristischen ¹H-NMR-Absorptionen nachgewiesen werden. Da die spektroskopischen Daten von **19** nicht beschrieben sind, wurde es unabhängig dargestellt: **15** (300 mg, 2.77 mmol) wird bei Raumtemp. zu Hexachlorcyclopentadien (1.50 g, 5.50 mmol) getropft. Das Gemisch wird nach Abklingen der sofort heftig einsetzenden Reaktion noch 2 h bei Raumtemp. stehengelassen. Bei der Kugelrohr-Destillation erhält man neben einem Vorlauf von **18** das Addukt **19** als zähes, farbloses Öl. Ausb. 591 mg (58%). Siedebereich 135–145°C/0.001 Torr.

¹H-NMR (CCl₄, 60 MHz): δ = 1.80–2.45 (m; 8H, CH₂), 2.50–2.75 (m; 1H, CH), 2.75–2.90 (m; 1H, CH), 5.65 (mc; 2H, Olefin-H).

In der Gasphase: Ein mit Hexachlorcyclopentadien gefülltes Porzellanschiffchen wird so weit in das Pyrolyserohr der Thermolyseapparatur (Ofentemp. 240°C) geschoben, daß das Abfangreagenz schwach siedet. **10** (100 mg, 0.93 mmol) wird, wie oben beschrieben, bei 170 Torr thermolysiert. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Gemisches zeigt, daß neben etwas Ausgangssubstanz **10** hauptsächlich das *cis,cis*-Dien **11** entstanden ist. Das abgefangene *cis,trans*-Dien **15** bleibt infolge der Schwerflüchtigkeit des Adduktes **19** am Ende des Pyrolyserohrs zurück.

Der Versuch wird unter gleichen Bedingungen mit reinem **15**, an Stelle von **10**, ausgeführt. In diesem Fall gelangt ebenfalls kein **15** in die Kühlfalle, auch **11** ist nicht nachweisbar.

Thermolyse von *cis,trans*-1,5-Cyclooctadien (**15**)

Gasphase: *cis,trans*-1,5-Cyclooctadien^{25a)} (100 mg, 0.93 mmol) wird, wie oben bei **9** und **10** angegeben, thermolysiert.

In Gegenwart von 18: In dem mit Hexachlorcyclopentadien-Dampf angereicherten Pyrolyserohr (siehe oben) wird **15** bei 240°C und 170 Torr thermolysiert. In der Kühlfalle kann NMR-spektroskopisch weder **11** noch **15** nachgewiesen werden. Das Addukt **19** wird am Ende des Rohres zurückgehalten.

Versuch	Druck (Torr)	Temp. (°C)	Verweilzeit (s) (relativ)	Produkte (%)					
				11	15	6	16	17	
1	170	195	5	<5	>95 ^{a)}				
2	170	195	12	30	70 ^{a)}				
3	170	220	5	30	70 ^{a)}				
4	170	235	5	35	65 ^{a)}				
5	170	250	5	80	20 ^{a)}				
6	170	290	5	>95	<5 ^{a)}				
7	180	180	13	5.5	93.5	<0.1	0.8	0.2 ^{b)}	
8	12	300	1	22.8	68.2	3.5	2.5	2.9 ^{b)}	
9	34	290	2	50.1	41.6	5.5	1.3	1.5 ^{b)}	

a) NMR-Analyse. – b) GC-Analyse (Bedingungen wie oben).

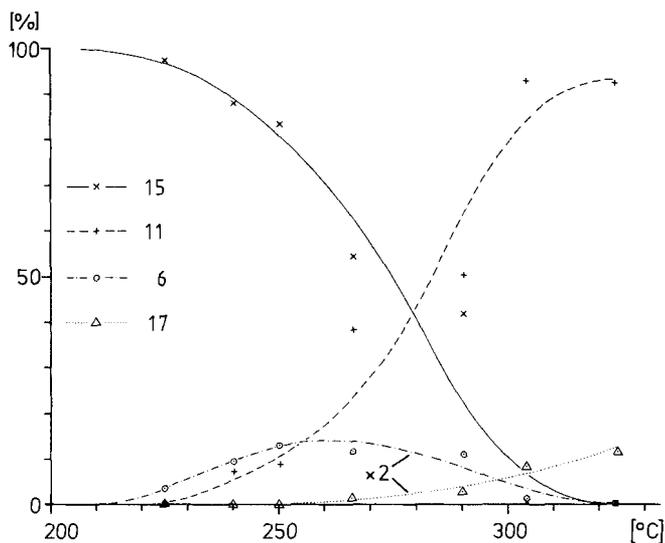


Abb. 4. Produktverteilung der Strömungsthermolysen von **15** in Abhängigkeit von der Temperatur. Bedingungen s. Text.

Temperaturabhängigkeit der Thermolyse von 15: *cis,trans*-1,5-Cyclooctadien (**15**) wird, wie bei **9** und **10** angegeben, thermolysiert. Bedingungen: 34 Torr, relative Verweilzeit 2s. Für den Temperaturbereich 225 – 324°C wird folgende Zusammensetzung in % erhalten (s. auch Abb. 4):

	225°C	240°C	250°C	266°C	290°C	304°C	324°C
6	2.0	4.9	6.6	5.9	5.5	0.7	<0.1
11	0.3	6.8	8.7	38.1	50.1	92.9	92.2
15	97.2	87.9	83.9	54.0	41.6	0.6	0.4
16	0.4	0.4	0.7	1.1	1.3	1.6	1.7
17	—	—	0.1	0.9	1.5	4.2	5.7

Unter den gleichen Bedingungen thermolysiert **6** bei 225°C zu 50.4%, bei 250°C zu 81.4% und bei 266°C zu 95.6%.

Thermolyse von *cis*-1,2-Divinylcyclobutan (**6**) in der Gasphase

6 (100 mg, 0.93 mmol) wird, wie oben bei **9** und **10** beschrieben, thermolysiert.

Versuch	Druck (Torr)	Temp. (°C)	Verweilzeit (s)	Produkt (%)		
				6	11	15
1	170	150	12	55	45	— a)
2	170	195	12	< 5	> 95	— a)
3	760	110	30	> 95	< 5	— a)
4	180	180	15	64	34	2 ^{b)}

a) NMR-Analyse. — b) GC-Analyse (Bedingungen wie oben).

Läßt man eine Probe des Produktgemisches ca. 2 h bei Raumtemp. stehen, so ist das GC-Signal mit der Retentionszeit 470s (= **15**) vollkommen verschwunden. Gibt man zu einer Probe Produktgemisch etwas **15** und analysiert erneut, wird nur eine Intensitätszunahme des Peaks mit $t_R = 470s$ beobachtet; fügt man hingegen etwas **18** zu, so registriert man das völlige Verschwinden des Signals bei $t_R = 470s$.

7,8-Diazatricyclo[4.2.2.0^{2,5}]dec-7-en (**12**): Die in der Literatur²⁸⁾ angegebene Vorschrift wird folgendermaßen modifiziert: In einem 250-ml-Dreihalskolben erhitzt man Cyclooctatetraen (8.32 g, 80.0 mmol) in absol. Xylol (100 ml) zum Sieden, sodann wird 4-Phenyltriazolin-3,5-dion (7.00 g, 40.0 mmol) spatelspitzenweise zugegeben. Es erfolgt sofortige Entfärbung. Nach Abkühlen der Lösung wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Den Rückstand, der hauptsächlich aus **21** besteht, kristallisiert man aus Essigester um. Ausb. (an **21**) 7.66 g (69%; Lit.²⁸⁾ 22%). Schmp. 209.5 °C (Lit.²⁸⁾ 207.5 – 208.5 °C). — ¹H-NMR (CDCl₃, 60 MHz): $\delta = 3.20 - 3.40$ (m; 2 H, aliphatische Vierring-H), 4.80 – 5.10 (m; 2 H, Brückenkopf-H), 5.95 (s; 2 H, olefinisch), 6.15 („t“; 2 H, olefinisch), 7.35 (mc; 5 H, aromatisch).

21 (7.66 g, 27.0 mmol) wird in Essigester (400 ml) gelöst und mit Pd/Aktivkohle (600 mg) versetzt. Die Hydrierung verläuft sehr rasch (10 min). Die Lösung wird zweimal heiß filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Ausb. 7.05 g (92%). Schmp. 152 °C (Lit.²⁸⁾ 152 – 154 °C). — ¹H-NMR (CDCl₃, 60 MHz): $\delta = 1.80 - 2.75$ (m; 8 H, CH₂), 2.75 – 3.20 (m; 2 H, CH), 4.35 (mc; 2 H, CH), 7.40 (mc; 5 H, aromatisch).

Hydriertes **21** (7.05 g, 24.0 mmol) wird unter N₂ zu einer Lösung von KOH (8.40 g, 0.15 mol) in absol. Methanol (150 ml) gegeben. Man erhitzt 15 h zum Sieden und entfernt dann das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand wird in Ether gelöst, die Lösung filtriert, weitgehend eingengt und mit etwa 50 ml Tetrahydrofuran versetzt. Dazu tropft man eine Lösung von CuCl₂ (5.38 g, 40.0 mmol) in Wasser (20 ml). Das Reaktionsgemisch verfärbt sich dunkelbraun, und ein brauner Niederschlag fällt aus. Dieser Kupferkomplex wird in Wasser (40 ml) suspendiert und mit NaOH (1.0 g, 25 mmol) in Wasser (10 ml) versetzt. Die wäßrige Phase extrahiert man 10 h mit Ether. Nach Trocknen mit Na₂SO₄ wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand sublimiert und aus CHCl₃/Ether umkristallisiert. Ausb. 1.40 g (43%) (**12**). Schmp. 144 °C (Lit.¹⁵⁾ 142 – 143 °C).

Thermolyse von **12**: Die Gasphasenthermolyse von **12** wird, wie oben bei **9** und **10** beschrieben, durchgeführt.

Versuch	Temp. (°C)	Verweilzeit (s) (relativ)	Druck (Torr)	Produkte (%) ^{a)}	
				12	C ₈ H ₁₂ -Isomere
1	250	10	170	70	30
2	290	2	34	60	40
3	320	0.03	1	100	0

a) NMR-Analyse.

Versuch 2:

	12	C ₈ H ₁₂ -Isomere	11	15	10	17	6	16
Ausb. (%)	60	40	88.3	5.6	2.6	0.8	1.6	1.1
Analysen- methoden	NMR		GC (Bedingungen wie oben)					

Literatur

- 1) Kleine Ringe, 34. Mitteil., 33. Mitteil.: H.-D. Martin, M. Kunze, H.-D. Beckhaus, R. Walsh und R. Gleiter, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3069.
- 2) W. v. E. Doering, V. G. Toscano und G. H. Beasley, *Tetrahedron* **27**, 5299 (1971), und dort zitierte Literatur; C. A. Grob, H. Link und P. Schiess, *Helv. Chim. Acta* **46**, 483 (1963).
- 3) ^{3a)} R. Wehrli, H. Schmid, D. Bellus und H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **60**, 1325 (1977). – ^{3b)} A. Komornicki und J. W. McIver, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4553 (1976); J. W. McIver, *Acc. Chem. Res.* **7**, 72 (1974); R. E. Stanton und J. W. McIver, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3632 (1975). – ^{3c)} M. J. S. Dewar und L. E. Wade, ebenda **99**, 4417 (1977). – ^{3d)} M. J. S. Dewar, G. P. Ford, M. L. McKee, H. S. Rzepa und L. E. Wade, ebenda **99**, 5069 (1977). – ^{3e)} J. J. Gajewski und N. D. Conrad, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6268, 6269 (1978). – ^{3f)} K. J. Shea und R. B. Phillips, ebenda **100**, 654 (1978). – ^{3g)} A. Padwa und T. J. Blacklock, ebenda **100**, 1321 (1978). – ^{3h)} J. H. Davis, K. J. Shea und R. G. Bergmann, ebenda **100**, 1499 (1978). – ³ⁱ⁾ H. Günther, J. B. Pawliczek, J. Ulmen und W. Grimme, *Chem. Ber.* **108**, 3141 (1975); R. Bicker, H. Kessler und W. Ott, ebenda **108**, 3151 (1975).
- 4) Je nachdem, ob das Cyclohexa-1,4-diy-Diradikal 3 einen Übergangszustand oder eine mehr oder weniger stabile Zwischenstufe auf der Energiehyperfläche darstellt, kann man von einem einstufigen oder zweistufigen Verlauf sprechen.
- 5) G. Maier, *Valenzisomerisierungen*, Verlag Chemie, Weinheim 1972.
- 6) Folgende Bezeichnungen werden für dieses Diradikal verwendet: 1,4-Cyclohexylen und 1,4-Cyclohexandiyl.
- 7) ^{7a)} M. J. Goldstein und M. S. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5119 (1970). – ^{7b)} H. E. O'Neal und S. W. Benson, *Int. J. Chem. Kinet.* **2**, 423 (1970).
- 8) W. v. E. Doering und W. R. Roth, *Tetrahedron* **18**, 67 (1962); *Angew. Chem.* **75**, 27 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 115 (1963).
- 9) ^{9a)} M. J. Goldstein und M. S. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7147 (1972). – ^{9b)} J. J. Gajewski, L. K. Hoffmann und C. N. Shih, ebenda **96**, 3705 (1974).
- 10) ^{10a)} E. Vogel, K.-H. Ott und K. Gajek, *Liebigs Ann. Chem.* **644**, 172 (1961). – ^{10b)} G. S. Hammond und C. D. DeBoer, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 899 (1964). – ^{10c)} M. Schneider, *Angew. Chem.* **87**, 717 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 707 (1975).
- 11) Die Bindungsdissoziationsenergien betragen für: n-Butan (mittlere CC-Bind.) 82 kcal/mol, Cyclobutan 55 kcal/mol, Cyclopropan 54 kcal/mol. Dabei wurde den letzten beiden Werten das Benson-Diradikalmodell zugrunde gelegt¹²⁾. Über gewisse Einschränkungen dieses Modells siehe Text.
- 12) S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, 2. Aufl., John Wiley & Sons, New York 1976.
- 13) Diese Werte wurden aus Benson-Inkrementen¹²⁾, Beiträgen für die Spannungsenergie (Cyclobutan 26.2 kcal/mol) und experimentellen Aktivierungsenergien gewonnen. ΔH^\ddagger für 6 beträgt 23.1 kcal/mol^{10b)}.
- 14) M. Avram, L. G. Dinulescu, E. Marica, G. Mateescu, E. Sliam und C. D. Nenitzescu, *Chem. Ber.* **97**, 382 (1964).
- 15) H. Tanida, S. Teratake, Y. Hata und M. Watanabe, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 5341.
- 16) E. L. Allred und J. C. Hinshaw, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 387.
- 17) L. A. Paquette und J. A. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3215 (1970).
- 18) M. J. Goldstein und M. S. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5119 (1972).
- 19) A. Sinnema, F. van Rantwijk, A. J. deKoning, A. M. van Wijk und H. van Bekkum, *Tetrahedron* **32**, 2269 (1976).
- 20) ^{20a)} D. Bellus, H.-C. Mez, G. Rihs und H. Sauter, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5007 (1974). – ^{20b)} Vgl. jedoch auch: R. L. Cobb und J. E. Mahan, *J. Org. Chem.* **42**, 2597 (1977).

- 21) *A. C. Cope, C. F. Howell, J. Bowers, R. C. Lord und G. M. Whitesides*, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4024 (1967).
- 22) *K. Ziegler, H. Sauter, L. Bruns, H. Froitzheim-Kühlhorn und J. Schneider*, *Liebigs Ann. Chem.* **589**, 122 (1954).
- 23) *J. Leitich*, *Angew. Chem.* **81**, 929 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 909 (1969).
- 24) *G. S. Hammond, N. J. Turro und A. Fischer*, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4674 (1961); *G. S. Hammond, N. J. Turro und R. S. H. Liu*, *J. Org. Chem.* **28**, 3297 (1963).
- 25) 25a) *J. A. Deyrup und M. Betkouski*, *J. Org. Chem.* **37**, 3561 (1972). – 25b) *H.-D. Martin, M. Kunze, H.-D. Beckhaus, R. Walsh und R. Gleiter*, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3069, s. a. 27b).
- 26) *E. Vogel*, *Liebigs Ann. Chem.* **615**, 1 (1958).
- 27) 27a) Vgl. auch die Thermolyse des 3,4-Dimethyl-divinylcyclobutans: *H. Buchholz, P. Heimbach, H.-J. Hey, H. Selbeck und W. Wiese*, *Coord. Chem. Rev.* **8**, 129 (1972). – 27b) *W. Grimme, E. Schmidt und R. Sundermann* haben ebenfalls unveröffentlichte Versuche zum thermischen Verhalten von **6** und **15** durchgeführt. Die wesentlichen Resultate sind die folgenden:
1. Bei der Thermolyse von **6** entstehen je nach Temperatur (100–180 °C) zwischen 0.3 und 4.2% **15**.
 2. **15** isomerisiert sich in der Gasphase bei 130 °C zu **11** und etwas **6**.
 3. Bei der Kurzzeitpyrolyse von **6** werden neben **11** und **15** geringe Mengen an **16** und **17** gefunden.
- Wir danken den Herren Prof. Dr. *W. Grimme* und Dr. *E. Schmidt* für die Mitteilung ihrer Ergebnisse.
- 28) *R. C. Cookson, S. S. Gilani und I. D. R. Stevens*, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 1905; *A. B. Evinin, R. D. Miller und G. R. Evanega*, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 5863.
- 29) *B. Andersen und R. Srinivasan*, *Acta Chem. Scand.* **26**, 3468 (1972).
- 30) Wählt man für die „ungespannte“ σ -Bindung den Referenzwert 78.2 kcal/mol³¹⁾, so erhält man mit Hilfe der experimentellen Aktivierungsenergie von 36.0 kcal/mol^{18,32)} eine Spannungserleichterung von 80% im Übergangszustand bezogen auf die Spannungsenergie zweier Cyclobutanringe (52.4 kcal/mol).
- 31) *K. W. Egger und A. T. Cocks*, *Helv. Chim. Acta* **56**, 1516 (1973).
- 32) *C. Steel, R. Zand, P. Hurwitz und S. G. Cohen*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 679 (1964).
- 33) 33a) *E. N. Cain und R. K. Solly*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4791, 7884 (1973); **94**, 3830 (1972). – 33b) *D. Bellus und G. Rist*, *Helv. Chim. Acta* **57**, 194 (1974). – 33c) *H.-D. Martin und M. Hekman*, *Angew. Chem.* **85**, 615 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 572 (1973). – 33d) *H.-D. Martin und M. Hekman*, *Angew. Chem.* **88**, 447 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 431 (1976). – 33e) *H.-D. Martin, M. Hekman, H. Sauter und D. Bellus*, *Angew. Chem.* **89**, 420 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 406 (1977).
- 34) 34a) *W. R. Roth und M. Martin*, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 3865. – 34b) *W. R. Roth*, zitiert in *J. K. Kochi*, *Free Radicals*, 1. Aufl., Bd. I, S. 229, John Wiley & Sons, New York 1973.
- 35) *B. Andersen und L. Fernholt*, *Acta Chem. Scand.* **24**, 445 (1972).
- 36) Ähnlich argumentieren *Paquette* und *Schwartz* bei der Thermolyse des *endo*-2,3-Dimethoxy-carbonylbicyclo[2.2.0]hexans¹⁷⁾.
- 37) Das Auftreten einer [$\sigma_2^2 + \sigma_a^2$]-Fragmentierung ist nur in wenigen Fällen wahrscheinlich gemacht worden, z. B. *K. W. Egger*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 1745 (1973), vgl. jedoch auch *L. A. Paquette* und *M. J. Kukla*, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1241.
- 38) *J. E. Baldwin, A. H. Andrist und R. K. Pinschmidt*, *Acc. Chem. Res.* **5**, 402 (1972); *J. A. Berson*, ebenda **5**, 406 (1972).
- 39) *W. D. Stöhrer und R. Hoffmann*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 779 (1972).
- 40) *K. B. Wiberg und G. J. Burgmaier*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7396 (1972); *G. O. Schenk und R. Steinmetz*, *Chem. Ber.* **96**, 520 (1963); *W. G. Dauben und D. L. Whalen*, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 3743; *P. E. Eaton und T. W. Cole*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3157 (1964).
- 41) *D. Ginsburg*, *Propellanes*, 1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1975.
- 42) *J. A. Berson und P. B. Dervan*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 8949 (1972); **95**, 267 (1973); *W. v. E. Doering, M. Franck-Neumann, D. Hasselmann und R. L. Kaye*, ebenda **94**, 3833 (1972).
- 43) Untersuchungen dazu sind im Gang: *H.-D. Martin, M. Kunze und R. Walsh*, in Vorbereitung. Vorläufige Resultate sind angegeben.
- 44) *L. A. Paquette und M. J. Carmody*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 8175 (1976).
- 45) *H. M. Frey, H.-D. Martin und M. Hekman*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 204; *R. S. Case, M. J. S. Dewar, S. Kirschner, R. Pettit und W. Slegir*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 758 (1974).

- 46) δ ist der Winkel zwischen der C-3,C-4,C-5-Winkelhalbierenden und der 4-H,C-4,4-H'-Ebene, er spiegelt die H,H-Repulsion wider³⁵⁾.
- 47) 47a) Es werden die Gruppenwerte von Lit.¹²⁾ benutzt. Das *syn*-Isomere **9** wird in Analogie zum Isomerenpaar **13/14** mit einem zusätzlichen Spannungskrement (Torsions- und van der Waals-Spannung) von 4 kcal/mol versehen (molekularmechanisch berechnete Werte: 4–5 kcal/mol^{47b)}); ferner wird angenommen, daß die Spannungsenergien der einzelnen Vierringe (26.2 kcal/mol) additiv eingehen. Die Konformationsenthalpie der Bootformen **8** und **40** wird zu 2 kcal/mol gewählt (vgl. Cyclohexylradikal^{48a)}: 4.9 kcal/mol, Cyclohexen^{48b)}: 5.4 kcal/mol). Die Bildungswärmen der aktivierten Komplexe wurden mit Hilfe der Aktivierungsenthalpien der Tab. 2 erhalten (ΔH^\ddagger : **9** = 30.6 kcal/mol, **10** = 34.7 kcal/mol⁴³⁾). Halbsesselinkrement (**39**): 2 kcal/mol. – 47b) E. M. Engler, J. D. Andose und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **95**, 8005 (1973). – 47c) H.-J. Rauh, W. Geyer, H. Schmidt und G. Geiseler, Z. Phys. Chem. (Leipzig) **235**, 43 (1973).
- 48) 48a) J. K. Kochi, Free Radicals, Vol. II, S. 479, John Wiley & Sons, New York 1973; vgl. auch Lit.^{3a)}. – 48b) F. A. L. Anet und M. Z. Hag, J. Am. Chem. Soc. **87**, 3147 (1965).
- 49) M. J. Dewar und S. Kirschner, J. Am. Chem. Soc. **96**, 5246 (1974).
- 50) Die von R. Hoffmann eingeführte Bezeichnung „Twixtyl“⁵¹⁾ trifft möglicherweise auf **8**, **39** und **40** zu.
- 51) R. Hoffmann, S. Swaminathan, B. Odell und R. Gleiter, J. Am. Chem. Soc. **92**, 7091 (1970); L. Salem und G. Rowland, Angew. Chem. **84**, 86 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 92 (1972).
- 52) 52a) J. A. Berson und P. B. Dervan, J. Am. Chem. Soc. **94**, 7597 (1972); J. A. Berson, P. B. Dervan und J. A. Jenkins, ebenda **94**, 7598 (1972). – 52b) Bei der Pyrolyse von **6** entstehen (bei vollständigem Umsatz bei 180°C) 5.5% **15** neben 94.5% **11**. Unter der Annahme, daß die Rückreaktion **15** → **6** unter diesen Bedingungen vernachlässigbar ist (bei 180°C, 180 Torr, 13 s thermolysiert **15** nur mit einem Umsatz von etwa 7%), ist die Differenz der aktivierten Komplexe **7** und **41**[‡] durch (94.5:5.5) bestimmt. Da ΔH_f^\ddagger (**7**) = 67.1 kcal/mol, folgt für ΔH_f^\ddagger (**41**[‡]) 70 kcal/mol.
- 53) Es sei hier auch an die Existenz des 4-Zentren-Übergangszustandes im homologen *cis,trans*-Cyclononadiensystem erinnert, der das Cyclo dien mit *cis*-Divinylcyclopentan verbindet: E. Vogel, W. Grimme und E. Dinne, Angew. Chem. **75**, 1103 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 739 (1963); vgl. auch P. Heimbach, Angew. Chem. **76**, 859 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 702 (1964); Lit.^{5b)}.
- 54) R. Hoffmann, Acc. Chem. Res. **4**, 1 (1971); R. Gleiter, Angew. Chem. **86**, 770 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 696 (1974).
- 55) Vgl. Lit.^{3a,c)}. In 2,6-disubstituierten Homotropilidenen und Barbaralänen wirkt sich der Substituent in der Regel offenbar destabilisierend auf den Übergangszustand aus. Daraus kann gefolgert werden, daß der 1,4-Cyclohexylen-Reaktionsweg in diesen Systemen, die in enger Beziehung zur Cope-Umlagerung von **6** stehen, keine Rolle spielt: H. Kessler und W. Ott, J. Am. Chem. Soc. **98**, 5014 (1976).
- 56) Aus der Verbrennungswärme wurde die Bildungswärme von **11** zu 14.0 kcal/mol angegeben^{47c)}. Aus anderen Untersuchungen folgt, ebenso wie aus molekulmechanischen Rechnungen, eher ein Wert, der zwischen 23 und 25 kcal/mol liegt⁵⁷⁾. In Abb. 2 wurden 24 kcal/mol gewählt. ΔH_f^\ddagger (**15**) wurde folgendermaßen geschätzt: Unter der Annahme, daß die Dehydrierung von *trans*-Cycloocten zu *cis,trans*-Cyclooctadien (**15**) mit 30.7 kcal/mol endotherm ist (Hydrierungswärme der ersten Doppelbindung in **11**), folgt aus der bekannten Bildungsenthalpie von *trans*-Cycloocten (4.1 kcal/mol^{57b,c)}) ΔH_f^\ddagger (**15**) \approx 35 kcal/mol. Ein experimenteller Näherungswert ist durch die Thermolysekinetik^{25b)} von **15** gegeben (ΔH^\ddagger = 31.2 kcal/mol) und durch die Energie des Übergangszustands **41**[‡]: 70 kcal/mol^{52b)}. Daraus folgt ΔH_f^\ddagger (**15**) \approx 39 kcal/mol.
- 57) 57a) R. B. Turner, B. J. Mallon, M. Tichy, W. v. E. Doering, W. R. Roth und G. Schröder, J. Am. Chem. Soc. **95**, 8605 (1973). – 57b) D. N. J. White und M. J. Bovill, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **2** **1977**, 1610. – 57c) D. W. Rogers, H. v. Voithenberg und N. L. Allinger, J. Org. Chem. **43**, 360 (1978). – 57d) M. P. Kozina, L. P. Timofeeva, G. L. Gal'cenko, E. A. Govozdeva und V. M. Cerednicenko, Termod. Organ. Soedin. **5**, 9 (1976) [Chem. Abstr. **89**, 5735 (1978)]. – 57e) G. Huybrechts, L. Luyckx, T. Vandenboom und B. Van Mele, Int. J. Chem. Kinet. **9**, 283 (1977).
- 58) P. v. R. Schleyer, J. E. Williams und K. R. Blanchard, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2337 (1970).
- 59) A. Veillard und G. DelRe, Theor. Chim. Acta **2**, 55 (1964).
- 60) 60a) J. P. Snyder und D. N. Harpp, J. Am. Chem. Soc. **98**, 7821 (1976). – 60b) E. L. Allred und K. J. Voorhees, ebenda **95**, 620 (1973).

- ⁶¹⁾ *J. A. Berson, S. S. Olin, E. W. Petrillo und P. Bickart*, *Tetrahedron* **30**, 1639 (1974).
- ⁶²⁾ ^{62a)} *H.-D. Martin, B. Heiser und M. Kunze*, *Angew. Chem.* **90**, 735 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 696 (1978). – ^{62b)} Detaillierte photochemische Untersuchungen bestätigen diese Annahme: *N. J. Turro, J. Liu, H.-D. Martin und M. Kunze*, in Vorbereitung.
- ⁶³⁾ ^{63a)} *M. J. Dewar, S. Kirschner, H. W. Kollmar und L. E. Wade*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5242 (1974). – ^{63b)} *G. A. Segal*, ebenda **96**, 7892 (1974). – ^{63c)} *H.-D. Martin*, *Nachr. Chem. Techn.* **22**, 412 (1974). – ^{63d)} *R. G. Bergman* in *Free Radicals (J. K. Kochi)*, 1. Aufl. Bd. I, S. 191, Wiley-Interscience, New York 1973. – ^{63e)} *V. Bonacic-Koutecky und S. Ishimaru*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8134 (1977); *V. Bonacic-Koutecky*, ebenda **100**, 396 (1978).