

Hydrierwärmen, II<sup>1)</sup>

## Hydrierwärme des Bicyclo[2.1.0]pent-2-ens, ein antiaromatisches System

Wolfgang R. Roth \*, Frank-Gerrit Klärner und Hans-Werner Lennartz

Abteilung für Chemie der Universität Bochum,  
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 3. September 1979

Die Hydrierwärme der olefinischen Doppelbindung in Bicyclo[2.1.0]pent-2-en (**2**) sowie im 5,5-Dimethylderivat **22** wird zu 42.5 bzw. 42.0 kcal mol<sup>-1</sup> bestimmt. Durch Vergleich mit der Hydrierwärme der Doppelbindung von Bicyclo[2.2.0]hex-2-en (**10**) und Bicyclo[3.2.0]hept-6-en (**9**) ergibt sich für das Bicyclo[2.1.0]pent-2-en-System eine antiaromatische Destabilisierung von 10 kcal mol<sup>-1</sup>. Der antiaromatische Charakter von **2** zeigt sich auch in seiner hohen Reaktivität als Dienophil. **2** reagiert mit 1,3-Cyclopentadien (**6**)  $4.5 \times 10^4$  mal schneller als Bicyclo[4.2.0]oct-7-en (**8**).

### Heats of Hydrogenation, II<sup>1)</sup>

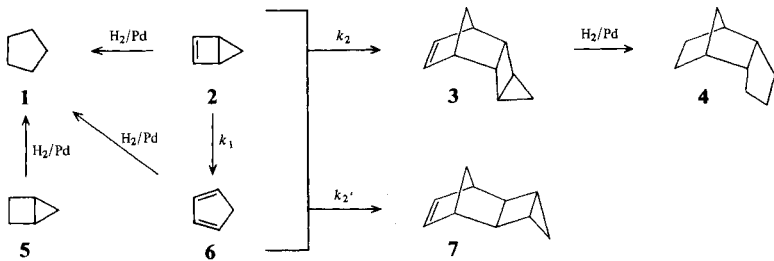
#### Heats of Hydrogenation of Bicyclo[2.1.0]pent-2-ene, an Antiaromatic System

The heat of hydrogenation of the olefinic double bond in bicyclo[2.1.0]pent-2-ene (**2**) and in the 5,5-dimethyl derivative **22** has been determined (42.5 and 42.0 kcal mol<sup>-1</sup>). By comparison with the heat of hydrogenation of the double bond in bicyclo[2.2.0]hex-2-ene (**10**) and bicyclo[3.2.0]hept-6-ene (**9**) an antiaromatic destabilisation of 10 kcal mol<sup>-1</sup> is demonstrated. The antiaromaticity of **2** is also manifested in its high dienophilic reactivity. The rate of the reaction of **2** with 1,3-cyclopentadiene (**6**) is enhanced by a factor of  $4.5 \times 10^4$  compared to the analogous reaction of bicyclo[4.2.0]oct-7-ene (**8**).

Im Hinblick auf die Konjugationsfähigkeit des Cyclopropanrings<sup>2)</sup> sollte Bicyclo[2.1.0]pent-2-en (**2**) als Pseudocyclobutadien einen antiaromatischen Charakter besitzen<sup>3)</sup>. In der vorliegenden Arbeit haben wir die hieraus resultierende Destabilisierung durch Bestimmung der Hydrierwärme der olefinischen Doppelbindung von **2** und Vergleich mit der nichtgestörten Cyclobutensysteme ermittelt.

Bei der katalytischen Hydrierung von **2** erhält man als alleiniges Produkt Cyclopentan (**1**). Die Bildungsenthalpie von **2** ist damit über seine Hydrierwärme mit der bekannten Bildungsenthalpie des Cyclopentans verknüpft. Die Messung dieser Hydrierwärme wird jedoch erschwert durch die bei Raumtemperatur bereits langsam erfolgende Ringöffnung zu Cyclopentadien (**6**), das seinerseits dann mit dem Substrat zu den Diels-Alder-Addukten **3** und **7** weiterreagiert. Bei der Hydrierung des Bicyclo[2.1.0]pent-2-ens (**2**) liegt also stets ein Gemisch aus **2**, **3**, **6** und **7** vor. Die Bestimmung der Hydrierwärme von **2** ist damit an zwei Voraussetzungen gebunden:

Erstens muß die Kinetik des Systems bekannt sein, um die genaue Produktzusammensetzung zum Zeitpunkt der Hydrierung berechnen zu können. Zweitens müssen Werte für die Hydrierwärme von **3**, **6** und **7** vorliegen.



## 1. Kinetik der Isomerisierung von 2

*Brauman*<sup>4)</sup> hat die Kinetik der Umlagerung  $2 \rightarrow 6$  in der Gasphase untersucht. Die unter diesen Bedingungen ermittelten Aktivierungsparameter lassen sich jedoch nicht ohne weiteres auf die flüssige Phase übertragen<sup>5)</sup>. Wir haben daher die Reaktion von **2** bei  $25^\circ\text{C}$  in *n*-Heptan bzw. THF verfolgt. Die Ringöffnung  $2 \rightarrow 6$  sollte einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung folgen, wenn man dafür sorgt, daß das entstehende Cyclopentadien (**6**) hinreichend schnell abgefangen wird und damit nicht mehr für die Bildung von **3** bzw. **7** zur Verfügung steht. Das wird erreicht, wenn  $0.04\text{ M}$  THF-Lösungen von **2** in Gegenwart eines 12fachen Überschusses an *N*-Phenylmaleinimid bei  $25^\circ\text{C}$  thermolysiert werden. Dilatometrische Verfolgung<sup>6)</sup> der Reaktion ergab für die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  einen Wert von  $k_1 = (1.03 \pm 0.02) \times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$  mit einem Korrelationskoeffizienten von  $r = 0.999$ .

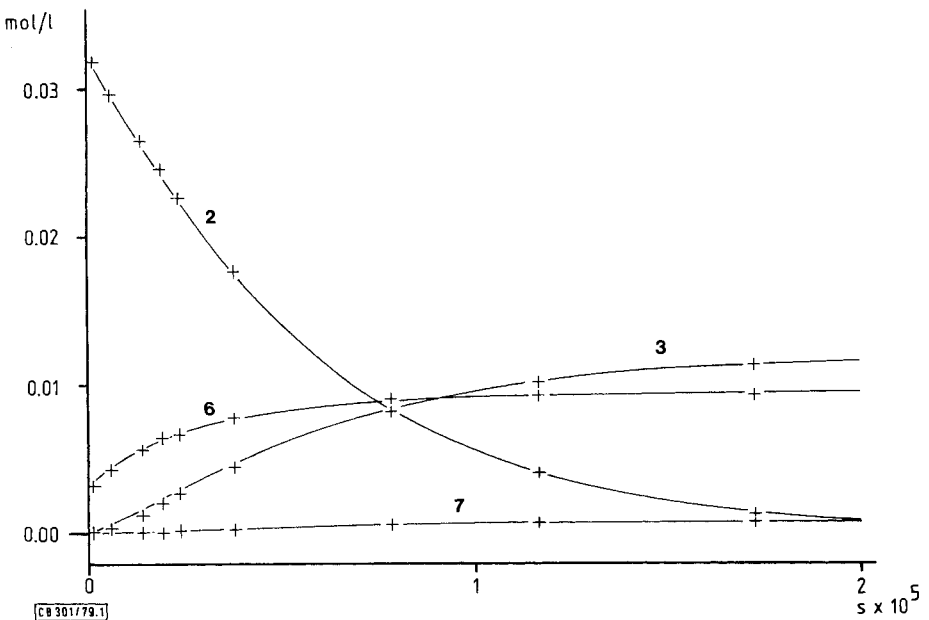


Abb. 1. Beste Anpassung des errechneten Konzentrations-Zeit-Verlaufs der bei der Thermolyse einer Lösung aus **2** ( $0.0318\text{ M}$ ) und **6** ( $0.0032\text{ M}$ ) in Heptan resultierenden Produkte an die experimentell bestimmten Meßpunkte (+) bei  $25^\circ\text{C}$

Zur Bestimmung der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  und  $k_2'$  wurden n-Heptan-Lösungen von **2** auf 25 °C erhitzt und gaschromatographisch die Reaktion verfolgt. Dabei wurden die Konzentrationen von **2** und **6** durch Vergleich mit einem Standard (n-Pentan) ermittelt. In einer zweiten Analyse bestimmte man das Verhältnis der Dimeren **3** und **7**, das sich erwartungsgemäß als konzentrations- und zeitunabhängig erwies und einen Wert von 93.6 (**3**) zu 6.4 (**7**) hatte. Mit Hilfe der zuvor bestimmten Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und geschätzten Werten für  $k_2$  und  $k_2'$  haben wir in einer Simulationsrechnung den Konzentrations-Zeit-Verlauf des Systems so lange variiert, bis eine optimale Anpassung an den experimentell beobachteten Verlauf ( $rms$ -Wert  $< 0.0002 \text{ mol}^{-1}$ ) erreicht war (s. Abb. 1). Berücksichtigt man bei der Simulation auch die Dimerisierung des Cyclopentadiens ( $k_{\text{DIM}} = 1.08 \times 10^{-6} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), so führt das nicht zu außerhalb der Analysengenauigkeit liegenden Konzentrationsänderungen. In Übereinstimmung hiermit konnte gaschromatographisch auch kein dimeres Cyclopentadien nachgewiesen werden.

Wie Tab. 1 erkennen läßt, zeigen die nach dieser Methode für unterschiedliche Startkonzentrationen an **2** ermittelten Werte für  $k_2$  und  $k_2'$  eine befriedigende Übereinstimmung.

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  und  $k_2'$ , ermittelt aus der Thermolyse von **2** bei 25 °C in n-Heptan, ausgehend von unterschiedlichen Startkonzentrationen

$[\mathbf{2}] \text{ mol l}^{-1}$ bei $t = 0 \text{ s}$	0.0318	0.1888	0.2225	0.2507
$[\mathbf{6}] \text{ mol l}^{-1}$ bei $t = 0 \text{ s}$	0.0032	0.0036	0.0049	0.0049
$k_2 \times 10^4 \text{ [l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}]$	8.9	8.8	8.7	9.2
$k_2' \times 10^4 \text{ [l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}]$	0.6	0.6	0.6	0.6

## 2. Hydrier- und Umlagerungswärmen










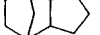
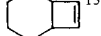
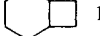
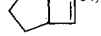
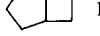




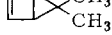
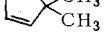
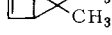
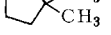
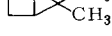
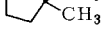
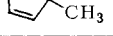
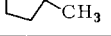
Das für die Bestimmung der Hydrierwärme benutzte Kalorimeter, die Meßmethode sowie ihre Genauigkeit sind in Lit.<sup>1)</sup> beschrieben, die Ergebnisse in Tab. 2 zusammengestellt. Alle Messungen wurden bei 25 °C in Cyclohexan bzw. n-Heptan durchgeführt. Auf eine Bestimmung des hier ohnehin kleinen Lösungsmittelleffektes<sup>1)</sup> wurde verzichtet, da bei der Berechnung der Hydrierwärme der olefinischen Doppelbindung von **2** die Lösungsmittelkorrekturen wegen der Differenzbildung praktisch herausfallen.

Die Hydrierwärme von 1,3-Cyclopentadien (**6**) ist von *Kistiakowsky*<sup>8)</sup> bei 82 °C in der Gasphase bestimmt worden ( $-\Delta H = 50.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Nach Umrechnung auf Standardbedingungen<sup>9)</sup>, Korrektur um die Differenzen der Verdampfungs-<sup>10,11)</sup> und Lösungsenthalpien<sup>1)</sup> verbleibt gegenüber dem von uns bestimmten Wert eine Differenz von  $0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Dieser Betrag ist zwar größer als der kombinierte Fehler der beiden Meßmethoden, könnte aber eine Erklärung finden in dem von *Kistiakowsky* gemachten Vorbehalt bezüglich der Genauigkeit seines Cyclopentadien-Wertes.

Die Hydrierwärme von Bicyclo[2.1.0]pentan (**5**) hat *Turner*<sup>12)</sup> bei 25 °C in Eisessig bestimmt ( $-\Delta H = 55.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Um diesen Wert mit dem in Cyclohexan ermittelten zu vergleichen, muß jeweils um die Differenz der Lösungsenthalpien korrigiert werden<sup>1)</sup>. Diese sind für das vorliegende System nicht bekannt, lassen sich aber zu  $-0.1$  bzw.  $+0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  abschätzen<sup>1)</sup>. Die verbleibende Differenz von  $0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  entspricht den tendentiell in Eisessig/PtO<sub>2</sub> zu niedrig gefundenen Hydrierwerten<sup>1)</sup>.

Die Messung der Hydrierwärme des Bicyclo[2.1.0]pent-2-ens (**2**) wurde, bedingt durch die hier erforderliche begleitende gaschromatographische Analyse, in n-Heptan durchgeführt. Da unter den Reaktionsbedingungen von 25 °C sich **2** bereits merklich umlagert, ist eine Auswertung der Messung nur möglich, wenn die genaue Zusammensetzung der Reaktionslösung zum Zeitpunkt der Zudosierung zum Reaktionsgefäß be-

Tab. 2. Hydrier- und Umlagerungswarmen in Cyclohexan bei 25 °C

Reaktion	$\Delta H$ [kcal mol <sup>-1</sup> ] <sup>a)</sup>
<b>2</b>  $\longrightarrow$  <b>6</b>	47,8 $\pm$ 0,5 <sup>b)</sup>
<b>2</b>  $\longrightarrow$  <b>1</b>	98,0 $\pm$ 0,5 <sup>b)</sup>
<b>5</b>  $\longrightarrow$  <b>1</b>	56,1 $\pm$ 0,1
<b>6</b>  $\longrightarrow$  <b>1</b>	51,4 $\pm$ 0,1
<b>3</b>  $\longrightarrow$  <b>4</b>	86,7 $\pm$ 0,3
<b>8</b>  <sup>13)</sup> $\longrightarrow$  <b>12</b>	35,2 $\pm$ 0,1
<b>9</b>  <sup>14)</sup> $\longrightarrow$  <b>13</b>	32,7 $\pm$ 0,1
<b>10</b>  <sup>15)</sup> $\longrightarrow$  <b>14</b>	91,9 $\pm$ 0,2
<b>11</b>  <sup>16)</sup> $\longrightarrow$  <b>14</b>	59,3 $\pm$ 0,2
<b>22</b>  $\longrightarrow$  <b>21</b>	42,8 $\pm$ 0,2
<b>22</b>  $\longrightarrow$  <b>23</b>	97,0 $\pm$ 0,2
<b>24</b>  <sup>17)</sup> $\longrightarrow$  <b>23</b>	55,0 $\pm$ 0,1
<b>21</b>  $\longrightarrow$  <b>23</b>	53,8 $\pm$ 0,1

a) Als Fehler wurde, wenn nicht besonders spezifiziert, jeweils die halbe Differenz zwischen Duplikatmessungen eingesetzt, mindestens jedoch der methodische Fehler<sup>1)</sup>.

b) In n-Heptan, 25 °C, Fehlerangabe = Standardabweichung aufgrund von vier Messungen.

kannt ist, in dem dann spontan die Hydrierung erfolgt. Wir haben die Reaktionslösung nach Thermostatisierung auf 25 °C gaschromatographisch zum Zeitpunkt  $t=0$  der Messung auf den Gehalt an **2**, **3**, **6** und **7** analysiert und die im Reaktionsverlauf erfolgenden anschließenden Konzentrationsänderungen mit Hilfe der zuvor bestimmten kinetischen Daten berechnet. Eine Überprüfung der so ermittelten Konzentrationsprofile war einmal über den Wasserstoffverbrauch möglich, der mit zunehmendem Anteil an Dimeren abnimmt. Zum anderen wurde die zeitliche Änderung der im Reaktionsverlauf freiwerdenden Energie mit dem aus der kinetischen Simulation berechneten Wert korreliert. Nach beiden Methoden ergab sich zu den mit kinetischen Daten berechneten Konzentrationen eine Übereinstimmung von 1 bzw. 2%. Bei der Berechnung der Hydrierwärme von **2** wurde vereinfachend für die Hydrierwärme von **7** der für das *exo*-Isomere **3** ermittelte Wert verwendet. Da der von **7** stammende Beitrag zur gemessenen Reaktionswärme  $< 0.4\%$  ist, bedingt diese Näherung keinen signifikanten Fehler.

Ein zweiter Zugang zur Bildungsenthalpie des Bicyclo[2.1.0]pent-2-ens (**2**) ist über die Reaktionsenthalpie seiner Umlagerung zu 1,3-Cyclopentadien (**6**) gegeben, dessen Bildungsenthalpie über seine Hydrierwärme mit der des Cyclopentans verbunden ist. Die Umlagerung **2**  $\rightarrow$  **6** erfolgt an einem Pd/Kohle-Katalysator mit hoher Geschwindigkeit bei Raumtemperatur und erlaubte es, die zugehörige Reaktionsenthalpie mit unserem Hydrierwärme-Kalorimeter bei 25 °C in *n*-Heptan zu bestimmen. Die Konzentrationsänderung während des Reaktionsverlaufs wurde in Analogie zur Hydrierwärmebestimmung berechnet. Die Umlagerungsprodukte (**3**, **6**, **7**) erwiesen sich unter den Reaktionsbedingungen als stabil. Das Meßergebnis ist in Tab. 2 aufgenommen.

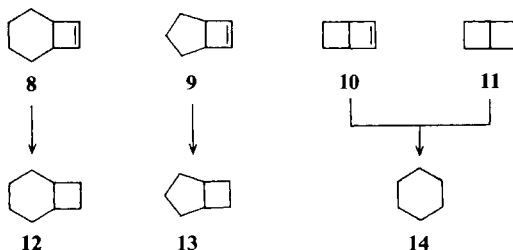
### 3. Diskussion

Ausgehend von der Bildungsenthalpie des Cyclopentans, die durch Verbrennungskalorimetrie genau bekannt ist<sup>18)</sup>, ergibt sich die Bildungsenthalpie von **2** aufgrund seiner Hydrierwärme (s. Tab. 2) zu  $\Delta H_f^0(l) = 72.7 \text{ kcal mol}^{-1} (-25.3 + 98.0 \text{ kcal mol}^{-1})$ , aufgrund der zu Cyclopentadien führenden Reaktionsenthalpie und dessen Hydrierwärme (s. Tab. 2) zu  $\Delta H_f^0(l) = 73.9 \text{ kcal mol}^{-1} (-25.3 + 47.8 + 51.4 \text{ kcal mol}^{-1})$ . Der Unterschied von  $1.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  fällt in die Fehlerbreite der zur Berechnung jeweils benutzten Größen. Für die weitere Diskussion wird daher der Mittelwert von  $\Delta H_f^0(l) = 73.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  zugrundegelegt.

Vergleicht man diesen Wert mit der Bildungsenthalpie des gesättigten Bicyclus **5**, die sich als Summe aus der Bildungsenthalpie von **1** und der Hydrierwärme von **5** zu  $\Delta H_f^0(l) = 30.8 \text{ kcal mol}^{-1} (-25.3 + 56.1 \text{ kcal mol}^{-1})$  ergibt, dann resultiert eine Differenz von  $42.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ , die als die Hydrierwärme der olefinischen Doppelbindung im Bicyclus **2** anzusprechen ist.

Um aus diesem Wert den postulierten antiaromatischen Charakter von **2** abzuleiten, bedarf es des Vergleichs mit der Hydrierwärme nicht gestörter Cyclobutene. Wir haben deswegen die Hydrierwärme der Verbindungen **8** – **11** bestimmt (s. Tab. 2). Im Falle des Bicyclo[2.2.0]hex-2-ens (**10**) führt die Reaktion unter Aufnahme von 2 mol Wasserstoff zu Cyclohexan, und die Hydrierwärme ergibt sich hier aus der Differenz zur Hydrierwärme des gesättigten Systems **11**.

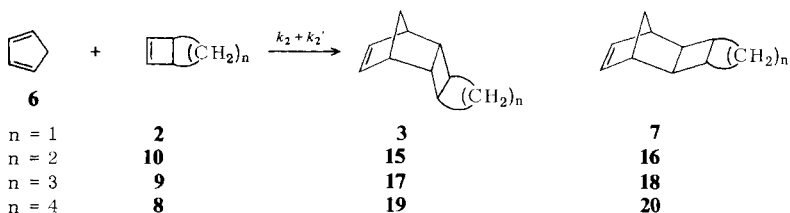
Wie aus Tab. 2 ersichtlich, ist die Hydrierwärme der olefinischen Doppelbindung von **8** deutlich größer als die von **9** bzw. **10** ( $35.2$  vs.  $32.7$  bzw.  $32.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Dieser



Unterschied wird verständlich, wenn man bedenkt, daß der Vierring durch die Hydrierung flexibler wird und damit auch die Beweglichkeit des anellierten Rings steigt. Beim Sechsring resultiert aus der gewonnenen größeren Beweglichkeit eine größere konformative Stabilisierung als im 5- oder 4-Ring, dessen Folge eine größere Hydrierwärme ist.

Im Hinblick auf die ähnlichen konformativen Gegebenheiten bietet sich **10** als Vergleichssystem für den Bicyclus **2** an. Die beiden Systeme unterscheiden sich um  $9.9 \text{ kcal mol}^{-1}$  in der Hydrierwärme ihrer olefinischen Doppelbindung. Dieser Wert stimmt mit den MO-Berechnungen von *Jorgensen*<sup>3)</sup> recht gut überein (MINDO/3:  $5.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ , E. H.:  $14.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Da in **10** keine nennenswerte konjugative Wechselwirkung zwischen der Doppelbindung und dem anellierten 4-Ring bestehen sollte, kann diese Differenz als Maß der antiaromatischen Destabilisierung im Bicyclo[2.1.0]pent-2-en (**2**) angesehen werden.

Die Reaktivität von Dienophil und Dien in der Diels-Alder-Reaktion hängt nach Untersuchungen von *Sustmann et al.*<sup>19)</sup> entscheidend von den HOMO-LUMO-Energiedifferenzen ab. In **2** soll nach MO-Berechnungen die HOMO-LUMO-Differenz geringer als in einem ungestorteten Cyclobuten-System sein<sup>20)</sup>. Der antiaromatische Charakter von **2** sollte sich daher auch in einer gesteigerten Reaktivität seiner Doppelbindung manifestieren. Unter diesem Aspekt haben wir die Geschwindigkeit der Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien mit den Cyclobutenderivaten **2**, **8**, **9** und **10** vergleichend bestimmt.



In allen Fällen wurde von den vier möglichen Addukten nur die Bildung von jeweils zwei Isomeren beobachtet. Die Konstitutionen der gaschromatographisch getrennten Produkte sind durch ihre im exp. Teil aufgeführten Spektren gesichert. Die stereochemische Zuordnung basiert hauptsächlich auf der  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse von **3**<sup>21)</sup>. Die *endo*-substituierten Norbornen-Derivate **3**, **15**, **17** und **19** zeigen übereinstimmend die Absorption der Vinylwasserstoffe bei tieferem und die der Bruckenkopfwasserstoffe bei höherem Feld als die entsprechenden *exo*-Derivate **7**, **16**, **18** und **20**. Die Geschwindig-

keit der Umsetzung von **6** mit den Cyclobutenderivaten **2**, **8**, **9** und **10** wurde bei 25 °C bestimmt, wobei der Reaktionsverlauf jeweils gaschromatographisch verfolgt wurde. Im Falle von **2** konkurriert mit der Diels-Alder-Reaktion die Ringöffnung des Bicyclus. Die Bestimmung der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten ist für dieses System bereits oben beschrieben worden. Bei den Cyclobutenderivaten **8**, **9** und **10** wird die Umsetzung von der Dimerisierung des Cyclopentadiens (**6**) begleitet (vgl. exp. Teil). Die aus unseren Messungen resultierende Geschwindigkeitskonstante der Dimerisierung von **6** stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Literaturwert<sup>7)</sup> überein. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 3 zusammengestellt. Wie erwartet, reagiert **2** um mehrere Größenordnungen schneller als die übrigen Derivate. In seiner Reaktivität gegenüber Cyclopentadien ist **2** dem Fumaronitril<sup>22)</sup> vergleichbar (s. Tab. 3).

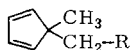
Tab. 3. Absolute und relative Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von 1,3-Cyclopentadien (**6**) mit verschiedenen bicyclischen Cyclobutenen bei 25 °C

Dienophil	<b>2</b>	<b>10</b>	<b>9</b>	<b>8</b>	Fumaronitril
$k_2 + k_2'$ [l mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$9.5 \times 10^{-4}$	$3.2 \times 10^{-7}$	$7.7 \times 10^{-8}$	$2.1 \times 10^{-8}$	$11.3 \times 10^{-4a)}$
$k_{\text{rel.}}$	$4.5 \times 10^4$	$1.5 \times 10^1$	3.7	1.0	$5.3 \times 10^4$

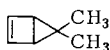
a) Lit.<sup>21)</sup>.

#### 4. 5,5-Dimethylbicyclo[2.1.0]pent-2-en (**22**)

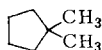
Bedingt durch die geringe thermische Stabilität von **2** sowie durch seine schnelle Diels-Alder-Reaktion mit **6** ergab sich für die Bestimmung seiner Hydrierwärme und damit auch für seinen antiaromatischen Charakter ein relativ großer Fehler. Es war daher wünschenswert, die gemessenen Größen an einem geeigneten Derivat zu überprüfen. Das unbekannte 5,5-Dimethylbicyclo[2.1.0]pent-2-en (**22**) schien hierfür prädestiniert. Die Darstellung gelang in Analogie zur Synthese des Grundkörpers durch Bestrahlen von 5,5-Dimethyl-1,3-cyclopentadien (**21**) bei -40 °C<sup>23)</sup>. **21** wurde, anders als in der Literatur<sup>24)</sup> angegeben, durch LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion des bekannten Tosylats<sup>25)</sup> **25** synthetisiert.



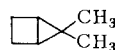
**21**: R = H  
**25**: R = OTos



**22**



**23**



**24**

Die Konstitution von **22** ergibt sich neben seinen im exp. Teil angegebenen Spektren auch aus seinem reaktiven Verhalten. Palladium oder Platin katalysieren die spontane Ringöffnung von **22** zum Ausgangsmaterial **21**. Die katalytische Hydrierung liefert als einziges Produkt das Cyclopentan **23**. Die thermische Umlagerung **22** → **21** findet schon bei Raumtemp. langsam statt und folgt einer Kinetik erster Ordnung. Die in der Gasphase bei 5 Temperaturen zwischen 34 und 68 °C ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 4 zusammengestellt. Die Temperaturabhängigkeit dieser Werte genügt der Arrhenius-Gleichung

$$k = 1.2 \times 10^{13} \exp[-((24.1 \pm 0.1)\text{kcal})/RT] \text{ s}^{-1}$$

und führt zu den Aktivierungsparametern  $\Delta H^\ddagger$  ( $50^\circ\text{C}$ ) = 23.5 kcal mol<sup>-1</sup>,  $\Delta S^\ddagger$  ( $50^\circ\text{C}$ ) = 3.1 cal K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>.

Tab. 4. Geschwindigkeitskonstanten der Gasphasenthermolysen von **22**

$T$ [ $^\circ\text{C}$ ]	33.53	38.80	46.75	55.22	68.21
$k \times 10^4$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	0.771	1.52	3.96	10.5	43.5

Gegenüber dem Grundkörper **2** ( $E_a = 26.9$  kcal mol<sup>-1</sup>,  $A = 1.6 \times 10^{14}$  s<sup>-1</sup>)<sup>4</sup>) wird die Geschwindigkeit der Ringöffnung also durch die Methylgruppen geringfügig beschleunigt. Vorteilhaft wirken sich die Methylgruppen jedoch bei der Thermolyse in Lösung aus, da bei  $25^\circ\text{C}$  keine Addition von **22** an das gebildete 5,5-Dimethylcyclopentadien (**21**) stattfindet. Die Kinetik der Ringöffnung folgt hier ( $25^\circ\text{C}$ , Cyclohexan) streng einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung ( $r = 0.999$ ) mit einer Geschwindigkeitskonstante von  $k = 2.275 \times 10^{-5}$  s<sup>-1</sup>.

Die Bestimmung der Hydrier- und Umlagerungswärme von **22** erfolgt analog zum Grundkörper. Da Dimere bei der konkurrierenden Thermolyse nicht gebildet werden, kann auf die indirekte Konzentrationsbestimmung mit Hilfe eines Standards verzichtet werden. Für die Auswertung der Messung genügt es, am Startpunkt der Reaktion gaschromatographisch das Verhältnis von **22**:**21** zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 aufgeführt, ebenso die Hydrierwärmen der Referenzverbindungen **21** und **24**. Die für **22** ermittelte Hydrierwärme von 97.0 kcal mol<sup>-1</sup> stimmt gut mit der Summe aus der Umlagerungswärme von **22** und der Hydrierwärme von **21** überein ( $42.8 + 53.8 = 96.6$  kcal mol<sup>-1</sup>). Aus der Differenz der Hydrierwärmen von **22** und **24** ergibt sich für die olefinische Doppelbindung in diesem System eine Hydrierwärme von  $97.0 - 55.0 = 42.0$  kcal mol<sup>-1</sup>. Dieser Wert kommt dem für den Grundkörper bestimmten analogen Wert von 42.5 kcal mol<sup>-1</sup> sehr nahe und unterstützt den für die antiaromatische Destabilisierung abgeleiteten Wert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Den Herren R. Breuckmann, A. Drobny, K. Koerner und M. Wette gilt unser Dank für die tatkräftige Mitarbeit bei den Synthesen und kinetischen Analysen.

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: 60 MHz, Modell NV 14 (Varian); 90 MHz, HFX-90 (Bruker), TMS innerer Standard,  $\delta = 0$  ppm. – <sup>13</sup>C-NMR: WH-90 FT (Bruker), 22.63 MHz, TMS innerer Standard,  $\delta = 0$  ppm. – IR-Spektren: Gitterspektrometer 325 (Perkin-Elmer). – Massenspektren: Modell CH-5 (Varian-MAT) bei 70 eV. MAT 731 (Varian). – UV-Spektrum: Cary 17 (Varian).

GC-Analysen: F-22 (Perkin-Elmer), Säule A: 2 m 1/8'', 5% UCON LB 550 X, Trägermaterial Chromosorp P, Strömung 30 ml/min; Säule B: 16 m Dünnschicht-Glaskapillarsäule,  $\varnothing = 0.4$  mm, belegt mit Carbowax 20 m, Strömung 3 ml/min, Teilungsverhältnis 1:100; Säule C: 40 m Glaskapillarsäule,  $\varnothing = 0.4$  mm, belegt mit Squalan, Strömung 2 ml/min, Teilungsverhältnis 1:100; Säule D: 45 m Glaskapillarsäule,  $\varnothing = 0.28$  mm, belegt mit OV 275, Strömung 1 ml/min, Teilungsverhältnis 1:100; Säule E: 5 m 1/8'' 2% Silicon DC 200, Trägermaterial Chromosorp P, Strömung 30 ml/min; Säule F: 100 m Glaskapillarsäule,  $\varnothing = 0.4$  mm, belegt mit Marlophen 814, Strömung 1 ml/min, Teilungsverhältnis 1:100. – GC-Trennungen: Modell 90 P (Varian), Säule G: 4 m, 1/4'', 20% Carbowax 20 m; Säule H: 4 m, 1/4'', 5% Siliconöl DC 200; Säule I: 5 m, 1/4'', 5% UCON LB 550 X, Trägermaterial Chromosorp P, Strömung 100 ml/min, Trägergas He.



*Bicyclo[2.1.0]pent-2-en* (**2**): Eine Lösung von 5.0 g (76 mmol) 1,3-Cyclopentadien (**6**) in 200 ml wasserfreiem n-Heptan (oder THF) wird 48 h bei  $-40^{\circ}\text{C}$  in einer Quarzapparatur mit einem Quecksilber-Niederdruckbrenner (NK 25/7, Fa. Hanau) belichtet. Das Photolysat enthält laut GC (Säule A,  $25^{\circ}\text{C}$ ) **2** (Retentionszeit [min]: 2.6) und **6** (3.2) im Verhältnis 35:65. **2** und **6** werden mit ca. 40 ml n-Heptan (oder THF) i. Wasserstrahlvak. bei Raumtemp. in eine mit Trockenis/Aceton gekühlte Vorlage destilliert. **6** wird, wie in Lit.<sup>26)</sup> beschrieben, als Cyclopentadienyl-Anion abgetrennt. Nach einer weiteren Vakuumdestillation erhält man ca. 20 ml Lösung, die ca. 0.8 g **2** und **6** im Verhältnis 98.5:1.5 enthält.

Die Konzentration von **2** und **6** der Maßlösung (Hydrier-, Isomerisierungswärme und Kinetik) wird gaschromatographisch mit n-Pentan als Standard ermittelt. In einem 5-ml-Meßkölbchen wird zu ca. 3 ml der n-Heptan- oder THF-Lösung von **2** (und **6**) eine vergleichbare Menge von n-Pentan ( $G_{st}$ ) genau zugewogen. Das Kölbchen wird auf 5 ml mit dem verwendeten Lösungsmittel aufgefüllt. Mit Hilfe der GC ermittelt man das Flächenverhältnis von **2** ( $F_2$ ), **6** ( $F_6$ ) und n-Pentan ( $F_{st}$ ). Der gaschromatographische Korrekturfaktor  $f_i$  für n-Pentan und die valenztautomeren Kohlenwasserstoffe **2** und **6** wird aus dem Flächenverhältnis von **6** ( $F_{i,6}$ ) und n-Pentan ( $F_{i,st}$ ) sowie aus den Einwaagen ( $G_{i,6}$ ) und ( $G_{i,st}$ ) einer Eichlösung aus **6** und n-Pentan nach der Gleichung  $f_i = (F_{i,st} \times G_{i,6}) / (F_{i,6} \times G_{i,st})$  bestimmt. Die unbekanntenen Gewichte von **2** und **6** der Maßlösung ergeben sich dann als  $G_2 = (f_2 \times G_{st} \times F_2) / F_{st}$  und  $G_6 = (f_6 \times G_{st} \times F_6) / F_{st}$ . Bei der Berechnung von  $G_2$  wird unterstellt, daß der Korrekturfaktor zwischen **2** und **6** gleich 1 ist. Die gaschromatographisch ermittelte Konzentration von **2** stimmt mit dem durch den Wasserstoffverbrauch bei der Messung der Hydrierwärme bestimmten Wert innerhalb von 1% überein.

*Diels-Alder-Addukte 3 und 7*: Die destillierte THF-Lösung von **2** und **6** (Produktverhältnis 35:65) aus dem vorhergehenden Photolyseversuch läßt man 5 Tage in einem mit Leitungswasser gekühlten Bad ( $11^{\circ}\text{C}$ ) stehen. Das Lösungsmittel und die noch vorhandenen  $\text{C}_5$ -Kohlenwasserstoffe werden i. Wasserstrahlvak. bei Raumtemp. abdestilliert. Der i. Vak. destillierte Rückstand (Ausb. 0.9 g) besteht laut GC (Säule B,  $80^{\circ}\text{C}$ ) nur aus **3** (Retentionszeit [min]: 5.6) und **7** (4.8) im Verhältnis 93.4:6.6. Das Dimere von **6** ( $\text{CP}_2$ ), das bei der von *van Tamelen* et al.<sup>27)</sup> beschriebenen Synthese von **3** zu 20% auftrat, entsteht unter diesen Bedingungen nicht (GC: Retentionszeit 5.4 min). Das Produktgemisch läßt sich mit Hilfe der GC (Säule G,  $140^{\circ}\text{C}$ ) auftrennen.

(1rH,2tH,3cH,5cH,6tH,7cH)Tetracyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,5</sup>]dec-8-en (**3**):  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 6.26$  (m, 8-, 9-H), 2.90 (m, 1-, 7-H), 2.20 (m, 2-, 6-H), 1.71 (d, 10-H), 1.23 (m, 3-, 5-, 10-H), 0.97 (m, 4-, 4-H). – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3140, 3070, 3040, 2980, 2940, 2920, 2870  $\text{cm}^{-1}$  (C–H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$  Ber. 132.0938 Gef. 132.0930 (massenspektrometr.)

(1rH,2cH,3tH,5tH,6cH,7cH)Tetracyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,5</sup>]dec-8-en (**7**):  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 6.01$  (m, 8-, 9-H), 2.76 (s, breit, 1-, 7-H), 2.31 (d, 10-H), 1.64 (s, 2-, 6-H), 1.39 (m, 3-, 5-, 10-H), 0.98 (m, 4-H), 0.76 (m, 4-H). – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3130, 3060, 3030, 2980, 2930, 2880  $\text{cm}^{-1}$  (C–H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$  Ber. 132.0938 Gef. 132.0929 (massenspektrometr.)

*Diels-Alder-Addukte 15 – 20*: Eine Mischung aus Cyclopentadien **6**, Bicyclus **8**, **9** oder **10** (Molverhältnis ca. 1:3) und *p*-Diethylbenzol (GC-Standard) wird in einem thermostatisierten Wasserbad auf  $25.0^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Nach der Thermolyse wird die jeweilige Produktzusammensetzung gaschromatographisch über den Standard nach dem oben beschriebenen Verfahren analysiert. In Tab. 5 ist die Produktverteilung vor und nach der Thermolyse sowie die Thermolysedauer angegeben. Aus der Zeitabhängigkeit der gaschromatographisch ermittelten Produktverteilung (jeweils 10 Messungen) werden die in Tab. 3 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten berechnet. Für die Isolierung der Addukte werden jeweils die nicht umgesetzten Ausgangsprodukte **6** und **8**, **9** bzw. **10** i. Wasserstrahlvak. abdestilliert. Der Rückstand wird mit Hilfe der GC (**15**, **16**: Säule H,  $140^{\circ}\text{C}$ , **17**–**20**: Säule I,  $130^{\circ}\text{C}$ ) aufgetrennt. Im Falle der Addukte **17**, **18** und **19**, **20**, die unter

den in Tab. 5 angegebenen Bedingungen teilweise nur in geringer Ausbeute entstehen, wurde die für die spektroskopische Identifizierung benötigte Menge (ca. 10 mg) durch Aufarbeitung mehrerer Ansätze gewonnen. Zur Abkürzung der Reaktionszeit wurde die Thermolyse bei höherer Temp. (50 °C) durchgeführt.

Tab. 5. Produktverteilung bei der Diels-Alder-Reaktion von **8**, **9** und **10** an **6** (25 °C, in Substanz)

Zeit [min]	Produktverteilung
0	239.6 mg (3.0 mmol) <b>10</b> ; 74.4 mg (1.1 mmol) <b>6</b> ; 9.2 mg GC-St. (11.4) <sup>a</sup>
7100	55.0 mg (0.38 mmol) <b>15</b> (21.1); 18.1 mg (0.12 mmol) <b>16</b> (18.6); 26.3 mg (0.20 mmol) Cp <sub>2</sub> (9.4) <sup>a</sup>
0	270.6 mg (2.9 mmol) <b>9</b> ; 53.1 mg (0.80 mmol) <b>6</b> ; 6.4 mg GC-St. (7.1) <sup>b</sup>
9963	21.1 mg (0.13 mmol) <b>17</b> (9.4); 2.0 mg (0.01 mmol) <b>18</b> (8.5); 26.4 mg (0.20 mmol) Cp <sub>2</sub> (5.8) <sup>b</sup>
0	315.5 mg (2.9 mmol) <b>8</b> ; 61.9 mg (0.92 mmol) <b>6</b> ; 7.4 mg GC-St. (7.1) <sup>b</sup>
9983	6.9 mg (0.04 mmol) <b>19</b> (14.7); 0.3 mg (0.002 mmol) <b>20</b> (13.8); 39.3 mg (0.30 mmol) Cp <sub>2</sub> (5.8) <sup>b</sup>

GC-St = *p*-Diethylbenzol. – <sup>a</sup>) GC: Säule C, 100 °C (Retentionszeit [min]). – <sup>b</sup>) GC: Säule D, 90 °C (Retentionszeit [min]).

(1*rH*,2*tH*,3*cH*,6*cH*,7*tH*,8*cH*)Tetracyclo[6.2.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,6</sup>]undec-9-en (**15**): <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CCl<sub>4</sub>): δ = 6.10 (t, 9-, 10-H), 2.89 (m, 1-, 8-H), 2.63 (m, 2-, 7-H), 2.27, 1.98 (m, 6H, 3- bis 6-H), 1.50, 1.06 (d, 11-, 11-H, *J* = 8.0 Hz). – IR (CCl<sub>4</sub>): 3140, 3060, 2970, 2920, 2860, 2850 cm<sup>-1</sup> (C–H).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub> Ber. 146.1095 Gef. 146.1062 (massenspektrometr.)

(1*rH*,2*cH*,3*tH*,6*tH*,7*cH*,8*cH*)Tetracyclo[6.2.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,6</sup>]undec-9-en (**16**): <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CCl<sub>4</sub>): δ = 5.91 (s, breit, 9-, 10-H), 2.64 (s, breit, 1-, 8-H), 2.43, 2.11, 1.93 (m, 8H, 2- bis 7-H), 1.48, 1.11 (d, 11-, 11-H, *J* = 8.0 Hz). – IR (CCl<sub>4</sub>): 3120, 3060, 2960, 2920, 2880, 2850 cm<sup>-1</sup> (C–H).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub> Ber. 146.1095 Gef. 146.1062 (massenspektrometr.)

(1*rH*,2*tH*,3*cH*,7*cH*,8*tH*,9*cH*)Tetracyclo[7.2.1.0<sup>2,8</sup>.0<sup>3,7</sup>]dodec-10-en (**17**): <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CCl<sub>4</sub>): δ = 6.23 (t, 10-, 11-H), 2.81 (m, 1-, 9-H), 1.94 (m, 2-, 8-H), 1.78, 1.46 (m, 9H, 3- bis 7-, 12-H), 1.00 (d, 12-H, *J* = 8.0 Hz). – IR (CCl<sub>4</sub>): 3140, 3060, 2930 (breit), 2870, 2850 cm<sup>-1</sup> (C–H).

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub> Ber. 160.1251 Gef. 160.1248 (massenspektrometr.)

(1*rH*,2*cH*,3*tH*,7*tH*,8*cH*,9*cH*)Tetracyclo[7.2.1.0<sup>2,8</sup>.0<sup>3,7</sup>]dodec-10-en (**18**): <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CCl<sub>4</sub>): δ = 5.85 (s, breit, 10-, 11-H), 2.61 (s, breit, 1-, 9-H), 2.13 bis 1.11 (m, 12H, 2- bis 8-, 12-, 12-H). – IR (CCl<sub>4</sub>): 3130, 3060, 2930 (breit), 2870, 2850 cm<sup>-1</sup> (C–H).

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub> Ber. 160.1251 Gef. 160.1249 (massenspektrometr.)

(1*rH*,2*tH*,3*cH*,8*cH*,9*tH*,10*cH*)Tetracyclo[8.2.1.0<sup>2,9</sup>.0<sup>3,8</sup>]tridec-11-en (**19**): <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CCl<sub>4</sub>): δ = 6.24 (t, 11-, 12-H), 2.81 (m, 1-, 10-H), 2.36 (m, 2-, 9-H), 1.47 (m, breit, 11H, 3- bis 8-, 13-H), 1.02 (d, 13-H, *J* = 8.0 Hz). – IR (CCl<sub>4</sub>): 3140, 3060, 2950 (breit), 2880 cm<sup>-1</sup> (C–H).

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub> Ber. 174.1408 Gef. 174.1404 (massenspektrometr.)

(1*rH*,2*cH*,3*tH*,8*tH*,9*cH*,10*cH*)Tetracyclo[8.2.1.0<sup>2,9</sup>.0<sup>3,8</sup>]tridec-11-en (**20**): <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CCl<sub>4</sub>): δ = 5.86 (m, 11-, 12-H), 2.60 (m, 1-, 10-H), 1.78 bis 1.13 (m, 14H, 2- bis 9-H, 13-, 13-H). – IR (CCl<sub>4</sub>): 3120, 3060, 2940, 2900, 2860 cm<sup>-1</sup> (C–H).

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub> Ber. 174.1408 Gef. 174.1403 (massenspektrometr.)

**5,5-Dimethyl-1,3-cyclopentadien (21):** Die Lösung von 2.64 g (10 mmol) Tosylat **25**<sup>25</sup> in 20 ml Diethylenglycol-dimethylether (Diglyme) wird unter Argon bei 0°C zu der gerührten Mischung von 0.2 g LiAlH<sub>4</sub> in 20 ml Diglyme getropft. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemp. erhitzt man innerhalb von 1 h auf 80°C, gibt nochmals 0.2 g LiAlH<sub>4</sub> hinzu und legt ein Vak. von 90 Torr an. In einer mit Aceton/Trockeneis gekühlten Destillationsvorlage werden in ca. 5 h 1.4 g einer Mischung aufgefangen, die laut GC (Säule E: 5 min bei 70°C, dann Temperaturprogramm 10°C pro min) aus **21** (Retentionszeit [min]: 1.2), Benzol (1.4), 1- und 5-Methylbicyclo[3.1.0]hex-2-en (1.8) und Diglyme (7.3) im Verhältnis 51:3:13:32 besteht. Die Kohlenwasserstoffe werden i. Vak. (100 Torr) abdestilliert (Badtemp. 50°C). Die Trennung der Kohlenwasserstoffe erfolgt gaschromatographisch (Säule I, 45°C).

Die Reaktion wurde auch in großen Ansätzen (bis zum zehnfachen Ansatz) durchgeführt. Die Ausbeute an **21** ist dann geringer. Sie ist außerdem abhängig von der Reaktionstemp. Bei höherer Temp. (≥ 120°C) erhält man vorwiegend die Bicyclo[3.1.0]hexen-Derivate. Die geringe Benzolmenge stammt wahrscheinlich noch aus der Darstellung des Tosylats **25**.

**21:** <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CCl<sub>4</sub>): δ = 6.13 (m, 1- bis 4-H), 1.15 (s, CH<sub>3</sub>). – IR (CCl<sub>4</sub>): 3100, 3050, 2960, 2920, 2860 cm<sup>-1</sup> (C–H). – UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> = 248 nm (ε = 2400). – MS (70 eV): m/e = 94 (M<sup>+</sup>).

**1- und 5-Methylbicyclo[3.1.0]hex-2-en:** Eine Trennung der beiden Isomeren war bisher nur mit der analytischen GC (Säule F, 40°C) möglich. Produktverhältnis: 65 (Retentionszeit [min]: 178): 35 (180). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CCl<sub>4</sub>): δ = 5.80, 5.70 (m, 2-, 3-H), 2.46, 2.38 (m, 4-, 4-H), 1.38 (m, 1- bzw. 5-H), 1.29 (s, 1- bzw. 5-CH<sub>3</sub>), 0.68, 0.05 (m, 6-, 6-H). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 138.8, 135.9, 128.3, 126.1 (C-2, -3), 42.3, 36.9 (C-4), 31.3, 30.9 (C-1), 24.1, 23.7 (C-6), 22.8, 22.6 (C-5), 21.8, 18.9 (1- bzw. 5-CH<sub>3</sub>). Die Zuordnung der <sup>13</sup>C-NMR-Resonanzfrequenzen erfolgte aus dem nicht entkoppelten Spektrum. – IR (CCl<sub>4</sub>): 3050, 3030, 2950, 2930, 2900, 2870, 2840 cm<sup>-1</sup> (C–H). – MS (70 eV): m/e = 94 (M<sup>+</sup>).

**5,5-Dimethylbicyclo[2.1.0]pent-2-en (22):** Die gerührte Lösung von 500 mg (5.3 mmol) **21** in 200 ml Dimethylether wird in einer Quarzapparatur mit einem Quecksilberniederdruckbrenner (NK 25/7, Fa. Hanau) 5 h bei –40°C belichtet. Das Photolysat enthält laut GC (Säule A, 25°C) nur **21** (Retentionszeit [min] 7.1) und **22** (13.7) im Verhältnis 22:78. Der Dimethylether wird mit einer mit Trockeneis gekühlten Destillationsapparatur (Badtemp. 0°C) abdestilliert und der Rückstand in 5 ml auf –20°C gekühltem n-Pentan aufgenommen. Die Trennung der gekühlten Lösung erfolgt gaschromatographisch (Säule I, 25°C). Ausb. 85 mg (17%) **22** (GC-Reinheit 98.4%).

<sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CCl<sub>4</sub>, –9°C): δ = 5.92 (d, 2-, 3-H), 1.82 (d, 1-, 4-H), 1.33 (s, *endo*-5-CH<sub>3</sub>), 0.97 (s, *exo*-5-CH<sub>3</sub>). Die Zuordnung der *exo*- und *endo*-5-Methylwasserstoffe in **22** erfolgt analog zu der im diastereomeren *exo*- und *endo*-5-Methylbicyclo[2.1.0]pent-2-en<sup>28</sup>). – IR (CCl<sub>4</sub>, –21°C): 3080, 3050, 3020, 2950, 2920, 2860 (C–H), 1640, 1610 cm<sup>-1</sup> (C=C).

#### Thermolyse von **22**

a) Die Lösung von **22** (0.023 M) in Cyclohexan wird im Wasserbadthermostaten bei 25.0°C thermolysiert. Aus der Zeitabhängigkeit der gaschromatographisch ermittelten Produktverteilung von **21** und **22** (Umsatz bis 80%) wird die auf S. 1825 angegebene Geschwindigkeitskonstante der Umlagerung **22** → **21** ermittelt.

b) Die Gasphasenthermolysen werden in einem evakuierten (10<sup>-4</sup> Torr) 25-l-Pyrex-Kolben in einem Heißluftthermostaten durchgeführt. Ein Ausgang des Kolbens ist mit einem Gaschromatographen verbunden. Die Verbindung erlaubt die gaschromatographische Analyse aliquoter Teile des Kolbeninhalts während der Thermolyse. 100 µl einer 6proz. Lösung von **22** in n-Pentan werden jeweils bei einem Druck von ca. 4 Torr bei den in Tab. 4 angegebenen Temperaturen thermo-

lysiert. Aus der Zeitabhängigkeit der Produktverteilung von **21** und **22** werden die in Tab. 4 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten ermittelt.

*Katalytische Umlagerung von 22:* 100  $\mu$ l einer 5proz. Lösung von **22** in Cycloheptan werden zu der gerührten Mischung von ca. 50 mg feinverteilter Pt und Pd auf Aktivkohle (10proz., Fa. Merck) in 500  $\mu$ l Cycloheptan gegeben. Der Katalysator wird nach 1 min abfiltriert und die filtrierte Lösung gaschromatographisch analysiert. Als einziges Produkt ist **21** nachzuweisen. Verwendet man anstelle des Schwermetallkatalysators auf Aktivkohle nur Aktivkohle für diesen Versuch, dann gewinnt man **22** unverändert zurück.

## Literatur

- 1) I. Mitteil.: *W. R. Roth* und *H.-W. Lennartz*, Chem. Ber. **113**, 1806 (1980), vorstehend.
- 2) *R. Hoffmann*, Tetrahedron Lett. **1965**, 3819.
- 3) *W. L. Jorgensen*, J. Am. Chem. Soc. **98**, 6784 (1976), und dort zit. Lit.
- 4) *J. I. Brauman* und *D. M. Golden*, J. Am. Chem. Soc. **90**, 1920 (1968); Trans. Faraday Soc. **65**, 464 (1969).
- 5) *E. N. Cain* und *R. K. Solly*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 3830 (1972).
- 6) Das benutzte Dilatometer wird von *W. R. Roth*, *M. Biermann*, *H. Dekker*, *C. Mosselman* und *H. Hermann*, Chem. Ber. **111**, 3892 (1978), beschrieben.
- 7) *A. Wassermann*, Monatsh. Chem. **83**, 543 (1952).
- 8) *G. B. Kistiakowsky*, *J. R. Ruhoff*, *H. A. Smith* und *W. E. Vaughan*, J. Am. Chem. Soc. **58**, 146 (1936).
- 9) *J. D. Cox* und *G. Pilcher*, Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds, Academic Press, London 1970.
- 10) *H. S. Hull*, *A. F. Reid* und *A. G. Turnbull*, Aust. J. Chem. **18**, 249 (1965).
- 11) *J. P. McCullough*, *R. E. Pennington*, *J. C. Smith*, *I. A. Hossenlopp* und *G. Waddington*, J. Am. Chem. Soc. **81**, 5880 (1959).
- 12) *R. B. Turner*, *P. Goebel*, *B. J. Mallon*, *W. von E. Doering*, *J. F. Coburn jr.* und *M. Pomerantz*, J. Am. Chem. Soc. **90**, 4315 (1968).
- 13) *R. S. H. Liu*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 112 (1967).
- 14) *W. G. Dauben* und *R. L. Cargill*, Tetrahedron **12**, 186 (1961).
- 15) *R. N. McDonald* und *C. E. Reineke*, J. Org. Chem. **32**, 1878 (1967).
- 16) *S. Cremer* und *R. Srinivasan*, Tetrahedron Lett. **1960**, 24. **11** wurde durch Pyrolyse von 2,3-Diazabicyclo[2.2.2]oct-2-en im Strömungssystem (330°C, Umsatz  $\leq$  5%) dargestellt. *C. Steel*, *R. Zand*, *P. Hurwitz* und *S. G. Cohen*, J. Am. Chem. Soc. **86**, 679 (1964); *W. R. Roth* zitiert bei *P. G. Bergmann*, Free Radicals, Vol. I, S. 229, Verlag Wiley Sons, New York 1973.
- 17) *P. Lahr*, Dissertation, Univ. Bochum 1973.
- 18) *W. H. Johnson*, *E. J. Posen* und *F. D. Rossini*, J. Res. Natl. Bur. Stand. **36**, 463 (1946).
- 19) *R. Sustmann*, *M. Böhm* und *J. Sauer*, Chem. Ber. **112**, 883 (1979), und dort zit. Lit.
- 20) *W. L. Jorgensen* und *L. Salem*, The Organic Chemist's Book of Orbitals, S. 200 und 228, Academic Press, London 1973.
- 21) *J. E. Baldwin* und *R. K. Pinschmidt jr.*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 5247 (1970).
- 22) *J. Sauer*, *H. Wiest* und *A. Mielert*, Chem. Ber. **97**, 3183 (1964).
- 23) Entgegen den Angaben von *S. McLean* und *D. M. Findlay*, Can. J. Chem. **48**, 3107 (1970), führt auch die Photolyse von **21** mit einem Hg-Hochdruckbrenner (HPK 125, Philips) zu einem photostationären Gemisch von **21** und **22** (GC 46: 54) (Niederdruckbrenner 22: 78).
- 24) *C. F. Wilcox jr.* und *M. Mesirov*, J. Org. Chem. **25**, 1841 (1960); *R. S. Rouse* und *W. E. Tyler III*, ebenda **26**, 3525 (1961); *P. Eilbracht*, *P. Dahler* und *W. Totzauer*, Tetrahedron Lett. **1976**, 2225.
- 25) *H. Müller* und *G. E. Herberich*, Chem. Ber. **104**, 2772 (1971).
- 26) *A. H. Andrist*, *J. E. Baldwin* und *R. K. Pinschmidt jr.*, Org. Synth. **55**, 15 (1976).
- 27) *E. E. van Tamelen*, *J. I. Brauman* und *L. E. Ellis*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 6145 (1971).
- 28) *G. D. Andrews* und *J. E. Baldwin*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4853 (1977).