

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

114. JAHRGANG · HEFT 10 · SEITE 3197 – 3470

Dieses Heft wurde am 5. Oktober 1981 ausgegeben.

anti-[4 + 4]-Dicyclopentadien

Wolfram Grimme^a, Lothar Schumachers^a, Wolfgang R. Roth^{*b} und
Rolf Breuckmann^b

Institut für Organische Chemie der Universität Köln^a,
Greinstr. 4, D-5000 Köln 41, und
Abteilung für Chemie der Universität Bochum^b,
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 11. Februar 1981

Die Synthese des *anti*-Tricyclo[4.2.1.1^{2,5}]deca-3,7-diens (**2**) aus dem [4 + 6]-Cycloaddukt **4a** aus Cyclopentadien und Tropon wird beschrieben. Bei Temperaturen um 200 °C zerfällt **2** in ein Gemisch aus Cyclopentadien (**12**), *endo*-[2 + 4]-Dicyclopentadien (**13**), *anti-cis*-[2 + 2]-Dicyclopentadien (**14**) sowie den Cyclopentenyl-cyclopentadienen **15** und **16**. Aufgrund der kinetischen Analyse dieser Reaktion sowie der Kinetik der Thermolysen von **13** und **14** wird geprüft, ob bei diesen Reaktionen ein gemeinsames Diradikal **11** durchlaufen wird.

anti-[4 + 4]-Dicyclopentadiene

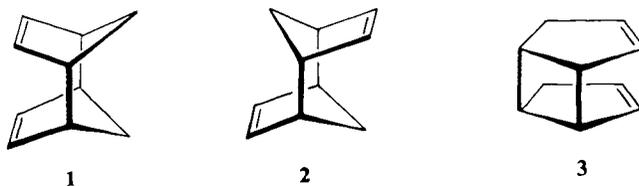
The synthesis of *anti*-tricyclo[4.2.1.1^{2,5}]deca-3,7-diene (**2**) starting from the [4 + 6]-cycloadduct **4a** derived from cyclopentadiene and tropon is described. Compound **2** decomposes at 200 °C yielding a mixture of cyclopentadiene (**12**), *endo*-[2 + 4]-dicyclopentadiene (**13**), *anti-cis*-[2 + 2]-dicyclopentadiene (**14**) and the cyclopentenyl-cyclopentadienes **15** and **16**. The formation of a common diradical intermediate **11** in the decomposition of **2**, **13** and **14** has been sought by means of the kinetic analyses of these reactions.

Die [4 + 4]-Cycloaddukte des Cyclopentadiens **1** und **2** haben als konformativ fixierte 1,5-Diene ein aktuelles Interesse im Hinblick auf die Wechselwirkung nichtkonjugierter Diene¹. Aufgrund der starren Molekülstruktur ist für beide Verbindungen mit einer vergleichbaren „through bond“-Wechselwirkung zu rechnen, deren Folge eine Schwächung der Bindung zwischen den Brückenkopfatomen und damit eine erleichterte [4 + 4]-Cycloreversion sein sollte. Diesem Effekt überla-

Chem. Ber. **114**, 3197 – 3208 (1981)

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1981
0009 – 2940/81/1010 – 3197 \$ 02.50/0

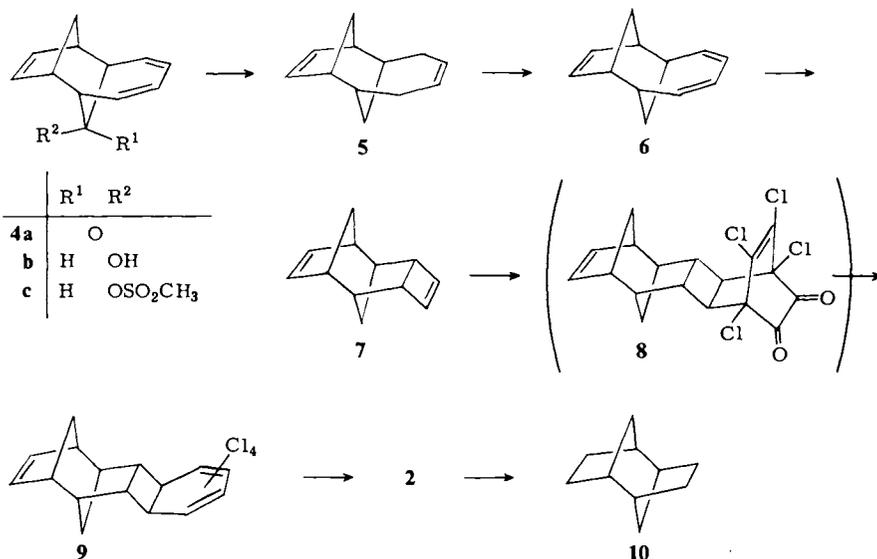
gert sich in **1** eine „through space“-Wechselwirkung, die ihren sichtbaren Ausdruck in der bei 70°C erfolgenden Cope-Umlagerung zum *syn-cis*-[2+2]-Dicyclopentadien (**3**) findet.



Die Darstellung von **1** ist kürzlich von zwei Arbeitsgruppen beschrieben worden²⁾. Die vorliegende Arbeit hat die Synthese des *anti*-Isomeren **2** sowie dessen Thermolyse zum Inhalt. Über das PE-Spektrum von **2** wurde unlängst berichtet³⁾.

1. Synthese

Das aus Cyclopentadien und Tropon direkt zugängliche [4+6]-Cycloaddukt **4a**⁴⁾ läßt sich durch Reduktion mit Diisobutylalan in Methylenchlorid in den *syn*-Alkohol **4b**⁵⁾ überführen, von dem aus mit Methansulfonylchlorid in Ether/Triethylamin der Ester **4c** zugänglich ist (82%). Die Sulfonatgruppe in **4c** wird mit Natrium in flüssigem Ammoniak reduktiv abgespalten unter gleichzeitiger 1,4-Hydrierung des konjugierten Dienteils zum Kohlenwasserstoff **5**. Dichlordicyan-*p*-benzochinon in siedendem CCl_4

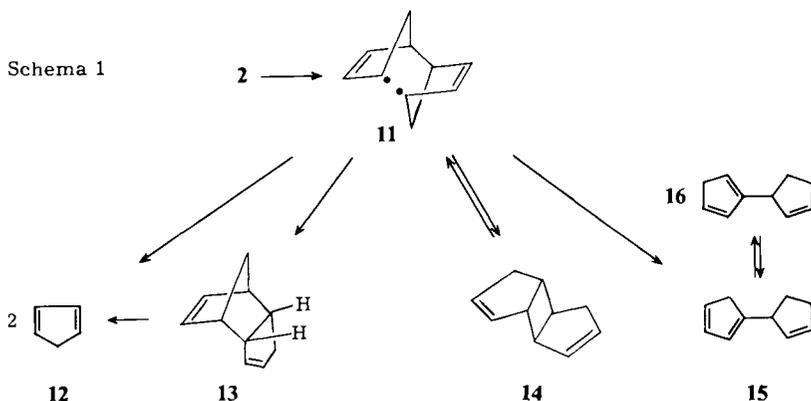


regeneriert die Butadieneinheit in **5** (55%), und das erhaltene Trien **6** schließt bei Bestrahlung den Vierring zu **7** (72%). Die *exo*-Konfiguration des Photoproduktes **7** leitet sich ab aus der fehlenden Kopplung zwischen den aliphatischen Vierring- und Brückenkopfprotonen und aus der im Vergleich mit **6** wenig veränderten Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta = 1.06$ ppm) der Methylenprotonen an C-12. Der Abbau des Cyclobutenrings

in **7** erfolgt nach *Warrener*⁶⁾ durch Cycloaddition von Tetrachlor-*o*-chinon zum Addukt **8** (74%)⁷⁾ und dessen Photofragmentierung. Bestrahlung von **8** in Methylenchlorid mit einer Glühlampe (Osram Bellaphot) durch Solidex liefert das Bisdecarbonylierungsprodukt **9** (69%), das bei weiterem Bestrahlen mit einem Hg-Hochdruckbrenner (Philips HPK 125) zum *anti*-Tricyclo[4.2.1.1^{2,5}]deca-3,7-dien (**2**) und Tetrachlorbenzol zerfällt. Nach chromatographischer Aufarbeitung wird die Titelverbindung **2** in farblosen, leichtflüchtigen Kristallen von intensivem Geruch erhalten (38%). Die Struktur von **2** ist durch den Syntheseweg, die spektroskopischen Eigenschaften (s. exp. Teil), die Thermolyseprodukte (s. unten) sowie das Produkt der katalytischen Hydrierung gesichert. Unter Aufnahme von zwei Moläquivalenten Wasserstoff führt diese Reaktion zum bekannten *anti*-Tricyclo[4.2.1.1^{2,5}]decan (**10**)^{2a,8)}.

2. Thermolyse

Das *anti*-[4 + 4]-Dicyclopentadien (**2**) lagert sich bei Temperaturen von 200°C in ein Gemisch, bestehend aus Cyclopentadien (**12**), *endo*-[2 + 4]-Dicyclopentadien (**13**), *anti-cis*-[2 + 2]-Dicyclopentadien (**14**)⁹⁾ sowie den beiden Cyclopentenyl-cyclopentadienen **15** und **16**^{9b)} um, wobei **13** und **14** unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil sind und jeweils in zwei Cyclopentadienmoleküle zerfallen, so daß als ultimative Reaktionsprodukte nur Cyclopentadien (**12**) und 6.5% des Gleichgewichtsgemisches **15** ⇌ **16** beobachtet werden.



Die Bildung aller Produkte kann durch konventionelle Schritte von einem gemeinsamen intermediären Diradikal **11** aus erklärt werden, dessen Entstehung auch in Übereinstimmung mit den Erwartungen eines stufenweisen Zerfalls für die Retro-[4 + 4]-Cycloaddition¹⁰⁾ steht¹¹⁾.

Wenn in der Tat das bei der Thermolyse von **2** gebildete Diradikal **11** ein echtes Intermediärprodukt ist und der Zerfall von **14** in zwei Cyclopentadienmoleküle über das gleiche intermediäre Diradikal erfolgt, wie aufgrund der nichtsynchrone Natur der [2 + 2]-Cycloaddition zu erwarten ist¹⁰⁾, dann sollte bei der Thermolyse von **2** und **14** ein gleiches Produktspektrum mit einer gleichen Produktenverteilung resultieren. Diese Forderung haben wir durch eine kinetische Analyse des Systems überprüft.

Zur Festlegung der Verteilung der unter den Thermolysebedingungen nicht stabilen Produkte wurde zunächst die Kinetik des Retro-Diels-Alder-Zerfalls des *endo*-Dicyclopentadiens **13** untersucht, die schon mehrfach bearbeitet worden ist, zuletzt von *Herndon*¹²⁾ in einem Gasphasen-Durchflußreaktor. Die jeweils ermittelten Aktivierungsparameter sind in Tab. 1 aufgelistet. Wir haben die Messungen unter stationären Bedingungen in der Gasphase wiederholt. Unter den im exp. Teil angegebenen Bedingungen folgt die Reaktion streng dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Als alleiniges Produkt wurde Cyclopentadien (**12**) beobachtet, wobei die analytische Nachweisgrenze für **2**, **14**, **15** bzw. **16** < 0.05% war. Durch Blindversuche mit Cyclopentadien sowie durch quantitativen Umsatz von **13** wurde sichergestellt, daß unter den Reaktions- und Analysenbedingungen die Gleichgewichtskonzentration an **13** unter der analytisch erfassbaren Nachweisgrenze von 0.05% liegt. Bei 6 Temperaturen zwischen 210 und 280°C wurden die in Tab. 2 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten ermittelt, die sich jeweils auf 4–10 Messungen über einen Bereich bis zu 4 Halbwertszeiten stützen. Die hieraus abgeleiteten Aktivierungsparameter (s. Tab. 1) weichen deutlich von den Literaturwerten ab.

Tab. 1. Aktivierungsparameter für den Zerfall von *endo*- (**13**) und *exo*-Dicyclopentadien (**17**) in Cyclopentadien (**12**)

Reaktion	E_a [kcal/mol]	ΔH^\ddagger [kcal/mol]	A [s ⁻¹]	ΔS^\ddagger [cal/K × mol]	Lit.
13 → 12	33.7		1.0×10^{13}		13)
13 → 12	34.2		1.0×10^{13}		14)
13 → 12	34.0		1.0×10^{13}		12)
13 → 12	36.1		—		15)
13 → 12 ^{a)}	37.1 ± 0.2	36.2	$2.0 \pm 0.4 \times 10^{14}$	5.82	diese Arbeit
17 → 12	38.5		5.2×10^{13}		12)
17 → 12 ^{a)}	42.5 ± 0.1	41.4	$5.6 \pm 0.4 \times 10^{14}$	7.38	diese Arbeit

a) Die Fehlerangaben beziehen sich jeweils auf eine Vertrauensgrenze von 95%.

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten des Zerfalls **13** → **12**

T (°C)	220.72	209.05	196.78	190.15	179.63	168.87	158.45
$10^4 k_{13,12}$ (s ⁻¹)	79.2	31.3	12.3	6.57	2.54	0.937	0.337

Tab. 3. Geschwindigkeitskonstanten des Zerfalls **17** → **12**

T (°C)	277.90	267.33	258.16	248.73	238.02	227.74	219.47	207.50
$10^4 k_{17,12}$ (s ⁻¹)	82.1	38.4	19.3	9.45	3.98	1.68	0.825	0.281

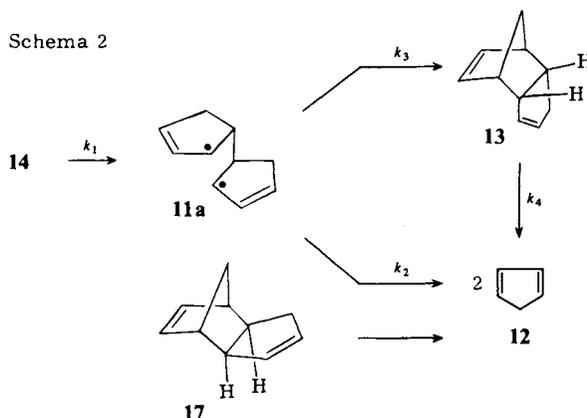
Die hier beobachteten Diskrepanzen haben uns veranlaßt, auch den Zerfall des *exo*-Isomeren **17** → **12** erneut zu untersuchen.

Unter den im exp. Teil angegebenen Bedingungen folgt auch diese Reaktion streng dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Aufgrund der in Tab. 3 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten wurden die in Tab. 1 angegebenen Aktivierungsparameter ermittelt, die ebenfalls signifikant von den von *Herndon*¹²⁾ angegebenen Werten abweichen.

Das *anti*-[2 + 2]-Dicyclopentadien (**14**) zerfällt bei Temperaturen um 200°C in ein Gemisch aus *endo*-[2 + 4]-Dicyclopentadien (**13**) und Cyclopentadien (**12**). Das *anti*-[4 + 4]-Dimere **2** oder die Cyclopentenyl-cyclopentadiene **15** und **16** konnten nicht nachgewiesen werden, wobei die analytische Nachweisgrenze <0.05% war. Die Geschwindigkeit für den Zerfall von **14** folgt unter den im exp. Teil angegebenen Bedingungen einem kinetischen Gesetz erster Ordnung. Die Temperaturabhängigkeit der in Tab. 4 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten läßt sich befriedigend durch die Arrhenius-Gleichung

$$k = 9.7 \pm 1.7 \times 10^{13} \exp[-(37.8 \pm 0.2) \text{ kcal}/RT] \text{ s}^{-1}$$

beschreiben, wobei die Fehlerangaben sich auf eine Vertrauensgrenze von 95% beziehen. Hieraus ergeben sich die Aktivierungsparameter zu: $\Delta H^* = 36.8 \text{ kcal/mol}$ und $\Delta S^* = 4.2 \text{ cal/K} \times \text{mol}$.



Unterstellt man, daß der Zerfall von **14** im Sinne des Reaktionsschemas 2 erfolgt, dann läßt sich aus dem zeitabhängigen Konzentrationsverlauf des intermediär gebildeten *endo*-Dicyclopentadiens (**13**) und der zuvor bestimmten Geschwindigkeitskonstante seines Zerfalls (k_4) angeben, welcher Anteil des Diradikals **11a** direkt zu Cyclopentadien (**12**) zerfällt, und welcher Anteil sich in **13** umlagert. Hierzu haben wir den nach Schema 2 simulierten Reaktionsverlauf mit Hilfe einer Simplex-Optimierung¹⁶⁾ an die experimentell bestimmten Werte für **13** angepaßt. In Tab. 5 ist als repräsentatives Beispiel dem bei 196.78°C für die Thermolyse von **14** experimentell ermittelten Konzentrations-Zeit-Verlauf von **13** der berechnete Verlauf gegenübergestellt.

Tab. 4. Geschwindigkeitskonstanten des Zerfalls von **14** → **12** + **13**

T (°C)	239.11	229.24	218.37	209.15	196.78	190.15	179.19
$10^4 k$ (s ⁻¹)	72.8	34.8	15.2	7.25	2.75	1.43	0.534

Tab. 5. Konzentrations-Zeit-Verlauf von **13** bei der Thermolyse von **14** bei 196.78 °C

Zeit (s)		500	1000	2400	3300	4900	6600	8300
13 (%)	gef.	9.76	11.98	11.42	9.32	6.23	3.97	2.58
13 (%)	ber. ^{a)}	9.56	12.68	11.37	9.40	6.26	3.95	2.48

$$^a) k_1 = 2.75 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}; k_4 = 1.23 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}; k_3/(k_3 + k_2) = 0.84.$$

Wie Tab. 6 ausweist, zeigt das durch eine solche Anpassung von beobachteten und berechneten Konzentrations-Zeit-Kurven ermittelte Verhältnis von $k_3/(k_3 + k_2)$ im Bereich von 180–220 °C keine signifikante Temperaturabhängigkeit. Der bevorzugte Reaktionsweg des Diradikals **11a** ($\approx 84\%$) führt zum *endo*-Dicyclopentadien (**13**).

Tab. 6. Temperaturabhängigkeit des Quotienten $k_3/(k_3 + k_2)$

T (°C)	179.19	190.15	196.78	209.15	218.95
$k_3/(k_3 + k_2)$	0.80	0.81	0.84	0.80	0.87

Die Kinetik des Zerfalls von **2** wurde im Temperaturbereich von 190 bis 260 °C untersucht. Unter den im exp. Teil angegebenen Bedingungen folgt die Reaktion streng dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 7 aufgelistet. Ihre Temperaturabhängigkeit läßt sich befriedigend durch die Arrhenius-Gleichung

$$k = 5.0 \pm 0.9 \times 10^{14} \exp[-((39.8 \pm 0.2) \text{ kcal}/RT)] \text{ s}^{-1}$$

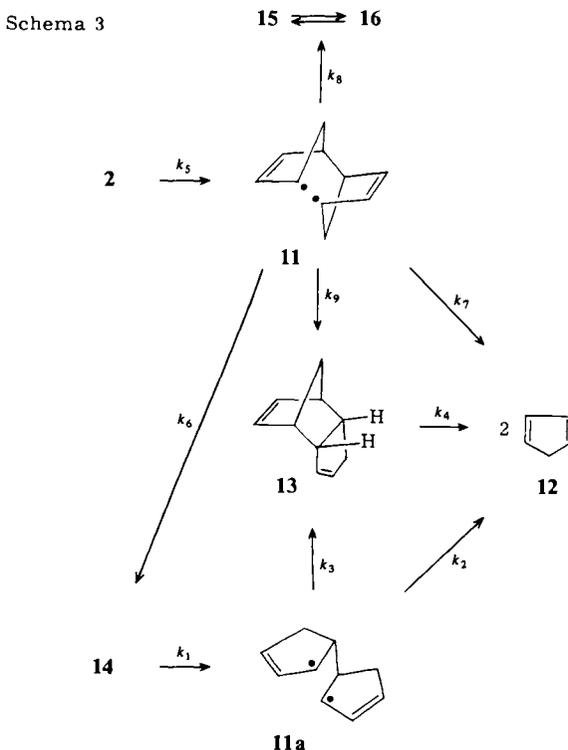
beschreiben, wobei die Fehlerangaben sich auf eine Vertrauensgrenze von 95% beziehen. Die Aktivierungsparameter ergeben sich hieraus zu: $\Delta H^* = 38.8 \text{ kcal/mol}$ und $\Delta S^* = 7.3 \text{ cal/K} \times \text{mol}$.

Tab. 7. Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion **2** \rightarrow **12** + **13** + **14** + **15** + **16**

T (°C)	258.8	248.93	238.66	228.99	218.82	209.50	196.78	186.71
$10^4 k \text{ (s}^{-1}\text{)}$	222	108	49.4	23.2	10.2	4.66	1.53	0.603

Die unterschiedliche Produktpalette bei der Thermolyse von **2** und **14** macht eine Modifizierung des eingangs postulierten Reaktionsschemas 1 erforderlich; die Diradikale **11** und **11a** können nicht identisch sein.

Weitere Unterschiede zwischen **11** und **11a** werden deutlich, wenn man das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten betrachtet, mit der die beiden Diradikale jeweils zum *endo*-Dimeren **13** bzw. zum Cyclopentadien (**12**) abreagieren. Für **11** wurde dieses Verhältnis in der Weise bestimmt, daß der gemäß Schema 3 simulierte Reaktionsverlauf durch Simplex-Optimierung¹⁶⁾ an den bei 196.78 °C experimentell bestimmten Konzentrations-Zeit-Verlauf der Reaktionsprodukte angepaßt wurde, wobei für k_1 , k_4 , k_5 und k_3/k_2 die zuvor ermittelten Werte eingesetzt wurden. In Tab. 8 sind den für **13** und **14** gefundenen Werten die berechneten gegenübergestellt. Eine optimale Anpassung ergibt sich, wenn für k_3/k_2 ein Verhältnis von 0.6 angesetzt wird, das deutlich verschieden ist von dem analogen Wert k_1/k_2 von 5.3 beim Diradikal **11a**.

Tab. 8. Konzentrations-Zeit-Verlauf von **13** und **14** bei der Thermolyse von **2** bei 196.78 °C

Zeit (s)		500	1000	1600	2500	3800	4500	5300	6100	7100	8400
13 (%)	gef.	1.48	2.03	2.71	3.06	3.45	3.44	3.45	3.36	3.21	2.87
13 (%)	ber. ^{a)}	1.60	2.27	2.81	3.27	3.48	3.47	3.37	3.23	3.00	2.68
14 (%)	gef.	3.54	5.70	7.74	9.78	11.31	11.52	11.46	11.17	10.62	9.54
14 (%)	ber. ^{a)}	3.58	5.85	7.92	9.98	11.35	11.54	11.45	11.12	10.48	9.45

^{a)} $k_1 = 2.75 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $k_4 = 12.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $k_5 = 1.53 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $k_3/k_2 = 5.3$; $k_6:k_7:k_8:k_9 = 0.426:0.319:0.065:0.190$.

Eine mögliche Erklärung für das verschiedene Verhalten von **11** und **11a** könnte in dem unterschiedlichen Ausmaß an chemischer Aktivierung liegen, mit dem diese Diradikale gebildet werden. Bedenkt man, daß die zu **12**, **13**, **14** und **15** führenden Reaktionen der Diradikale nur sehr kleine Aktivierungsenergien haben dürften, dann bedingt eine Überschussenergie von nur wenigen kcal/mol sehr große Reaktionsgeschwindigkeiten, und es ist nicht auszuschließen, daß es unter den Versuchsbedingungen von ca. 2 Torr nur zu einer unvollständigen Stoßdesaktivierung der chemisch aktivierten Diradikale kommt.

Die Energiedifferenz, mit der die Diradikale **11** und **11a** gebildet werden, ergibt sich aus der Differenz der Bildungsenthalpien von **2** und **14**, korrigiert um die Differenz der

Aktivierungsenergien, mit denen diese Moleküle zerfallen bzw. sich umlagern. Da experimentelle Werte für die Bildungsenthalpien nicht bekannt sind, haben wir die Größen mit Hilfe von Kraftfeld-Rechnungen¹⁷⁾ abgeschätzt, die eine praktisch gleiche Bildungswärme für die Isomeren andeuten (**2**: $\Delta H_f^\circ = 50.4$ kcal/mol; **14**: $\Delta H_f^\circ = 50.0$ kcal/mol)¹⁸⁾. Damit verbleibt als max. Überschußenergie für **11** der aus der unterschiedlichen Aktivierungsenergie stammende Betrag von ca. 2 kcal/mol.

Sollte diese relativ kleine Überschußenergie für die unterschiedliche Produktverteilung verantwortlich sein, so müßte das zu einer Druckabhängigkeit des Produktverhältnisses führen. Wir haben deshalb die Thermolyse von **2** vergleichend bei ca. 1, 10 und 100 Torr untersucht. Wie Tab. 9 ausweist, wird eine solche Druckabhängigkeit jedoch nicht beobachtet, und die Annahme, daß sich **11** von **11a** durch chemische Aktivierung unterscheidet, muß damit aufgegeben werden.

Tab. 9. Druckabhängigkeit der Produktverteilung bei der Thermolyse von **2** bei 210.94°C

t (s)	700			1900			2800			3800		
	p (Torr)	1.3	13	119	1.3	13	119	1.3	13	119	1.3	13
13 (%)	2.8	3.2	2.9	3.1	3.4	3.3	2.6	2.6	2.6	1.8	2.1	2.0
14 (%)	9.8	10.0	9.5	11.3	11.6	11.4	8.6	8.9	8.8	6.5	6.9	6.3
15 + 16 (%)	1.8	1.9	1.7	3.2	3.3	3.3	3.9	3.9	3.5	4.2	4.3	4.1

Die Beobachtung, daß strukturell sowie energetisch gleiche Diradikale in unterschiedlicher Weise reagieren, deutet an, daß dynamische Effekte augenscheinlich den Reaktionsverlauf mitbestimmen¹⁹⁾. Nur ein Teil der Moleküle findet nach dem Bruch der ersten Bindung den Weg in die Energiemulde, die das gesuchte Intermediärprodukt auf der Hyperfläche darstellt. Die Diradikale **11** und **11a** sind damit nur bedingt als Intermediärprodukte anzusprechen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: 90 MHz, Modell EM 390 (Varian), TMS innerer Standard, $\delta = 0$ ppm. – ¹³C-NMR: CFT 20 (Varian), 20 MHz, TMS innerer Standard, $\delta = 0$ ppm. – Massenspektren: Modell 3200 (Finnegan) bei 70 eV. – UV-Spektren: Modell 25 (Beckman). – GC-Säulen: Säule A: 35-m-Glaskapillarsäule, 0.28 mm Durchmesser, belegt mit Marlophen 814, Strömung 3 ml/min, Teilungsverhältnis 1:30, Trägergas Helium, Temp. 90°C; Säule B: 35-m-Glaskapillarsäule, 0.28 mm, belegt mit Squalan, Strömung 1 ml/min, Teilungsverhältnis 1:30, Trägergas Helium, Temp. 100°C; Säule C: 5-m-Glassäule, 1/8", 20% TCEP, Trägermaterial Chrom. P (AW DMCS), Strömung 100 ml He/min, Temp. 100°C.

syn-11-(Methylsulfonyloxy)tricyclo[4.4.1.1^{2,5}]dodeca-3,7,9-trien (4c): Eine Lösung von 9.40 g (54 mmol) *exo*-Tricyclo[4.4.1.1^{2,5}]dodeca-3,7,9-trien-11-ol (**4b**)⁵⁾ und 6.67 g (58 mmol) Methansulfonylchlorid in 120 ml absol. Ether werden bei 0°C unter Argon mit 6.06 g (60 mmol = 8.3 ml) absol. Triethylamin versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 0.5 h bei 0°C, anschließend 0.5 h bei Raumtemp. gerührt, dann vom Rückstand abfiltriert. Nach kurzer Soxhlet-Extraktion (Ether)

des Rückstandes werden die vereinigten Etherlösungen abgezogen, und man erhält nach Umkristallisieren aus Isopropylalkohol 11.2 g (82%) farbloser Kristalle von **4c**, Schmp. 98–99°C.

Tricyclo[4.4.1.1^{2,5}]dodeca-3,8-dien (5): In 220 ml flüssigem Ammoniak werden bei –78°C 14.3 g (0.62 mol) Natrium gelöst und unter kräftigem Rühren mit einer Lösung von 11.09 g (44 mmol) **4c** in 90 ml Tetrahydrofuran versetzt. Nach 3stdg. Rühren bei –78°C läßt man erwärmen, bis ca. die Hälfte des Ammoniaks verdampft ist. Überschüssiges Natrium wird dann mit Methanol zersetzt. Anschließend läßt man das restliche Ammoniak abdampfen, gießt auf Wasser und extrahiert 4mal mit Pentan. Nach dem Waschen mit Wasser wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel bei 0°C abgezogen. Der Rückstand wird mit Pentan an Kieselgel chromatographiert (Säule 60 × 4.5 cm), wobei 3.1 g (44%) **5** in farblosen Kristallen vom Schmp. 37°C erhalten werden. – ¹H-NMR: δ = 6.02 (m, 2H), 5.45 (m, 2H), 2.4 (m, 6H), 1.8 (m, 3H), 1.3 (m, 3H). – ¹³C-NMR: δ = 135.08, 128.48, 47.54, 38.02, 34.75, 30.50, 27.13.

Tricyclo[4.4.1.1^{2,5}]dodeca-3,7,9-trien (6): Eine Lösung von 2.96 g (18.5 mmol) **5** in 70 ml CCl₄ wird mit 5.5 g (24.2 mmol) Dichlordicyan-*p*-benzochinon 21 h unter Rückfluß gerührt. Man läßt abkühlen, filtriert über eine Nutsche, wäscht mit Pentan nach und filtriert nochmals von dem dabei entstandenen Niederschlag ab. Die Lösungsmittel werden bei 0°C abgezogen und der Rückstand (braunes Öl) mit Pentan an Kieselgel chromatographiert (Säule 60 × 4.5 cm), wobei 1.61 g (55%) **6** als farbloses Öl erhalten werden. – ¹H-NMR: δ = 6.07 (m, 4H), 5.96 (m, 2H), 2.77 (m, 2H), 2.43 (m, 2H), 1.65 (AB, Δν = 100 Hz, J = 12 Hz, A-Teil triplettiert), 1.45 (AB, Δν = 51 Hz, J = 10.5 Hz, B-Teil triplettiert). – ¹³C-NMR: δ = 140.51, 133.44, 126.30, 47.63, 35.49, 34.42, 25.36. – MS (70 eV): *m/e* = 158 (M⁺), 92 (M⁺ – C₅H₆, 100%), 91 (C₇H₇⁺, 98%), 66 (C₅H₆⁺). – UV (Hexan): λ_{max} = 241 (ε = 5800) sh, 250 (7100), 259 (7500), 269 (4800).

exo-Tetracyclo[4.4.1.1^{2,5}.0^{7,10}]dodeca-3,8-dien (7): Eine Lösung von 1.0 g (6.3 mmol) **6** in 250 ml absol. Ether wird 9 h durch Quarz unter Stickstoff mit einer Hg-Niederdrucklampe (Typ NK 6/20, Fa. Hanau) bei 0°C bestrahlt. Die Etherlösung, in der dünnschichtchromatographisch dann keine Ausgangsverbindung mehr nachweisbar ist, wird bei 0°C eingengt und das zurückbleibende braune Öl an Al₂O₃ (Woelm neutral, Akt. 2–3) mit Pentan chromatographiert (Säule 60 × 4.5 cm), wobei 0.72 g (72%) **7** als farbloses Öl erhalten werden. – ¹H-NMR: δ = 6.02 (m, 2H), 5.93 (s, 2H), 3.23 (s, 2H), 2.33 (m, 2H), 1.75 (m, 2H), 1.73 (AB, Δν = 96.5 Hz, J = 10.5 Hz, B-Teil aufgespalten), 1.47 (m, 2H). – MS (70 eV): *m/e* = 158 (M⁺), 92 (M⁺ – C₅H₆, 85%), 91 (C₇H₇⁺, 100%), 66 (C₅H₆⁺).

9,10,11,12-Tetrachlorpentacyclo[8.4.1.1^{2,5}.0^{7,14}.0^{8,13}]hexadeca-3,9,11-trien (9): 600 mg (3.8 mmol) **7** werden unter Lichtausschluß mit 1.10 g (4.5 mmol) Tetrachlor-*o*-chinon in 5 ml CCl₄ 5 h auf 70°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird abfiltriert und der Niederschlag nach Waschen mit CCl₄ und Pentan i. Vak. getrocknet. Der kanariengelbe Feststoff (1.55 g, Zers.-P. 240°C) wird in 280 ml Methylchlorid gelöst und 5 h unter Eiskühlung und Durchleiten von Argon mit einer Glühlampe (Osram Bellaphot, 400 W) durch ein Solidex-Filter bestrahlt. Die UV-Absorption bei 444 nm ist dann verschwunden, das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen. Der schwach gelb gefärbte Rückstand wird mehrmals mit Ether digeriert. Die Etherlösung wird i. Vak. eingengt und an Kieselgel mit Ether/Pentan 1:1 (Säule 18 × 4 cm) chromatographiert, wobei 670 mg (51%) **9** in farblosen Kristallen vom Schmp. 133°C anfallen. – ¹H-NMR: δ = 5.94 (s, 2H), 2.97 (s, 2H), 2.87 (m, 2H), 2.48 (m, 2H), 2.0–1.0 (m, 6H). – MS (70 eV): *m/e* = 348 (M⁺), 216 (C₆H₂Cl₄⁺), 132 (C₁₀H₁₀⁺), 106 (C₈H₁₀⁺), 91 (C₇H₇⁺), 78 (C₆H₆⁺), 66 (C₅H₆⁺, 100%). – UV (Dioxan): λ_{max} = 272 nm (ε = 2700) sh, 287 (4000) sh, 297 (4800), 310 (4100) sh, 327 (1600) sh.

Tricyclo[4.2.1.1^{2,5}]deca-3,7-dien (2): Eine Lösung von 620 mg (1.79 mmol) **9** in 250 ml absol. Methylchlorid wird unter Eiskühlung und Durchleiten von Argon mit einem Hg-Hochdruckbrenner (Philips HPK 125, Solidex-Filter) bestrahlt. Wenn die DC-Kontrolle kein

Edukt mehr anzeigt (5 h), wird die Photolyse beendet. Das Lösungsmittel wird langsam über eine verspiegelte Füllkörperkolonne (60 × 2.5 cm) abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Pentan chromatographiert (Säule 60 × 4.5 cm). Das Lösungsmittel wird wieder über die obige Kolonne abdestilliert und der Rückstand gaschromatographisch (10% DEGS, 0.5 m, 30 °C) aufgearbeitet. Man erhält 90 mg (38%) farblose, leichtflüchtige Kristalle von intensivem Geruch. Schmp. 135 °C (abgeschmolzene Kapillare). – ¹H-NMR: δ = 6.08 (s, 4H), 2.12 (m, 4H), 1.83 (AB, Δv = 22.3 Hz, J = 9.0 Hz, B-Teil aufgespalten). – ¹³C-NMR: δ = 134.81 (C-3,4,7,8), 47.36 (C-9,10), 36.56 (C-1,2,5,6). – MS (70 eV): m/e = 132 (M⁺, 3%), 66 (C₃H₆⁺, 100%). – UV (Hexan): λ_{max} = 211 nm (ε = 4500).

Thermolyseprodukte: Die Struktur der bei den Gasphasenthermolysen (Apparatur s. Kinetik) von **2** und **14** anfallenden Produkte **12**, **13**, **14**, **15** und **16** wurde durch Vergleich der Retentionszeiten (R.-Z.) mit authentischen Proben an zwei Säulen unterschiedlicher Polarität sichergestellt. Die R.-Z. in min betragen auf Säule A: 1.77:4.28:4.40:4.78:5.91:6.20 für **12**:**13**:**14**:**2**:**15** + **16**; Indan (Standard); auf Säule B: 8.1:8.5:9.3 für **13**:**14**:**15** + **16**. Unter den Analysenbedingungen lagern sich **15** und **16** wechselseitig ineinander um²⁰, und die Produkte geben Anlaß zu einem verschmierten Signal. Die präparative Trennung der Thermolyseprodukte erfolgte auf Säule C mit R.-Z. von 21.9:20.3:35.0 für **13**:**14**:**15** + **16**.

Kinetik

a) **Apparatur:** Die Messungen erfolgten in einem durch einen Luftthermostaten beheizten 20-l-Pyrex-Kolben mit einer Temperaturkonstanz besser als 0.1 °C. Die Temperaturmessung wurde mit einem im Mittelpunkt des Kolbens fixierten Pt-100 Widerstand (Typ Gsg 1010, Fa. Heraeus, 6450 Hanau) und einem Temperaturmeßgerät (Typ P-419-Pt 100-4L-A, Fa. PME-Paskovsky, 6456 Langenselbold) vorgenommen, dessen Zuverlässigkeit routinemäßig mit einem Präzisions-Temperaturmeßgerät (Typ S 1223 mit Pt 100 Fühler 5.231.311.6, Fa. Burster, 7562 Gernsbach) überprüft wurde. Der Druck im Reaktionskolben wurde mit einem Baratron (Typ 221 AHS-D-10, Fa. MKS Instruments, 8000 München) bestimmt. Alle Ventile hatten eine Leckrate <10⁻⁵ l/s. Die Probeneingabe erfolgte durch direktes Einspritzen in den auf 10⁻⁵ Torr evakuierten Reaktionskolben, die Probenentnahme und Analyse mit Hilfe eines G.-C. (Typ F22, Fa. Perkin-Elmer), der nach der von *Moffat*²¹ beschriebenen Methode direkt mit dem Reaktionskolben verbunden war²². Zur Integration der G.-C.-Signale diente ein „Minigrator“ (Spectra Physics). Alle außerhalb des Reaktionskolbens befindlichen Leitungen konnten bis 150 °C beheizt werden.

b) **Verfahrensweise:** In den evakuierten und thermostatisierten Reaktionskolben werden ca. 0.2 ml einer 0.5 M Lösung des Substrates in einem inerten Solvens (wenn möglich Pentan), dem ein geeigneter Standard zugesetzt wurde, injiziert. Der resultierende Druck liegt bei 2–3 Torr. Der Reaktionsverlauf wird dann über mindestens 4 Halbwertszeiten verfolgt, wobei zwischen 5 und 10 Meßpunkte herangezogen werden. Bei nichtkatalysierten homogenen Gasphasenreaktionen besitzen die resultierenden Geschwindigkeitskonstanten eine Streubreite (least square-Fehler) von weniger als 0.2%.

c) **Testkinetik:** Die Zuverlässigkeit des Systems wurde für zwei Temperaturen (200 und 300 °C) an Hand jeweils einer in der Literatur dokumentierten Kinetik überprüft. Für den unteren Temperaturbereich wurde die Umlagerung des *trans*-1,2-Divinylcyclobutans gewählt²³. Die Analyse erfolgte auf einer 35-m-Glaskapillar-Säule (Marlophen 814, 3 ml/min, Strömungsteilung 1:30). Aufgrund der in Tab. 10 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten ergibt sich für deren Temperaturabhängigkeit

$$k = (1.93 \pm 0.31) \times 10^{13} \exp[-((35.49 \pm 0.15) \text{ kcal})/RT] \text{ s}^{-1}$$

Die Aktivierungsparameter liegen damit innerhalb der Fehlergrenze des Literaturwertes²³⁾ von $E_a = 34.83 \pm 0.90$ kcal/mol und $A = (1.27 \pm 1.33) \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, wobei unsere Fehlerangaben sich jeweils auf eine Vertrauensgrenze von 95% beziehen.

Tab. 10. Geschwindigkeitskonstanten für die Thermolyse des *trans*-1,2-Divinylcyclobutans

T (°C)	230.19	220.62	210.05	198.08	185.72	175.05
$10^4 k$ (s ⁻¹)	75.7	38.0	17.2	6.68	2.41	0.968

Tab. 11. Geschwindigkeitskonstanten für die Thermolyse des *trans*-1,3,5-Hexatriens

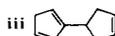
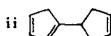
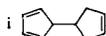
T (°C)	333.29	325.81	312.35	302.38	292.11	282.24
$10^4 k$ (s ⁻¹)	10.8	6.75	2.82	1.43	0.686	0.349

Der höhere Temperaturbereich wurde mit Hilfe der Thermolyse des *trans*-1,3,5-Hexatriens getestet²⁴⁾. Die Analyse erfolgte auf einer OV25 Säule (10% auf Chromosorb P, 2 m, 1/8"). Die Temperaturabhängigkeit der in Tab. 11 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten wird durch die Arrhenius-Gleichung

$$k = (2.77 \pm 0.53) \times 10^{13} \exp[-(45.53 \pm 0.22) \text{ kcal}/RT] \text{ s}^{-1}$$

beschrieben. Die Aktivierungsparameter liegen damit innerhalb des Fehlerintervalls des Literaturwertes²⁴⁾ von $E_a = 43.4 \pm 3.2$ kcal/mol und $A = (0.35 \pm 1.2) \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, wobei unsere Fehlerangaben sich jeweils auf eine Vertrauensgrenze von 95% beziehen. Im Gegensatz zur Literaturbestimmung war bei unseren Messungen die Massenbalance (Standard: Toluol) besser als 99%. Der Reaktionskolben war vor der Messung durch Behandeln mit 3 ml „Silyl 8“ (Fa. Pierce) (20 h, 250°C) deaktiviert worden.

- ¹⁾ D. A. Dougherty, H. B. Schlegel und K. Mislow, *Tetrahedron* **34**, 1441 (1978), und dort zitierte Lit.
²⁾ ^{2a)} L. A. Paquette, Ch. W. Doecke und G. Klein, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 7599 (1979). – ^{2b)} N. J. Turro, K.-C. Liu, W. Cherry, J.-M. Liu und B. Jacobson, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 555.
³⁾ W. Grimme, L. Schumachers, R. Gleiter und K. Gubernator, *Angew. Chem.* **93**, 98 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 113 (1981).
⁴⁾ ^{4a)} R. C. Cookson, B. V. Drake, J. Hudec und A. Morrison, *Chem. Commun.* **1966**, 15. – ^{4b)} S. Itô, Y. Fujise, T. Okuda und Y. Inoue, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **39**, 1351 (1966).
⁵⁾ S. Itô, I. Itoh, Y. Fujise, T. Nakatsu, C. A. Senkler und P. v. R. Schleyer, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51**, 2379 (1978).
⁶⁾ E. E. Nunn, W. S. Wilson und R. N. Warrener, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 175.
⁷⁾ Neben **8** entsteht ein 2:1-Addukt durch Zweitaddition an die Doppelbindung des Norbornenteils.
⁸⁾ P. E. Eaton und D. R. Patterson, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2573 (1978); B. Ernst und C. Ganter, *Helv. Chim. Acta* **61**, 1107 (1978).
⁹⁾ ^{9a)} G. S. Hammond, N. J. Turro und S. H. Liu, *J. Org. Chem.* **28**, 3297 (1963). – ^{9b)} E. H. Gold und D. Ginsburg, *Angew. Chem.* **78**, 207 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 246 (1966).
¹⁰⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969).
¹¹⁾ Eine Retro-Enreaktion würde zu dem (3-Cyclopentenyl)cyclopentadien **i** bzw. dessen Umlagerungsprodukte **ii** und **iii** führen, die nicht unter den Reaktionsprodukten gefunden wurden.



- ¹²⁾ W. C. Herndon, C. R. Grayson und J. M. Manion, *J. Org. Chem.* **32**, 526 (1967).
¹³⁾ J. Harkness, G. B. Kistiakowsky und W. H. Mears, *J. Chem. Phys.* **5**, 682 (1937).
¹⁴⁾ B. S. Khambata und A. Wassermann, *J. Chem. Soc.* **1939**, 375.
¹⁵⁾ E. J. Barrett, H. W. Hoyer und A. V. Santaro, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 603.
¹⁶⁾ St. N. Deming und St. L. Morgan, *Anal. Chem.* **45**, 278 A (1973).
¹⁷⁾ MM2-Kraftfeld: N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8127 (1977).
¹⁸⁾ In Übereinstimmung mit dem Experiment^{2a)} deuten analoge Kraftfeldrechnungen für das Isomerenpaar 1 und 3 eine sehr viel größere Energiedifferenz ($\Delta E = 2.6$ kcal/mol) an.
¹⁹⁾ I. Oref und B. S. Rabinovitch, *Acc. Chem. Res.* **12**, 166 (1979).
²⁰⁾ W. R. Roth, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 1009; S. McLean und P. Hayns, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 2385.
²¹⁾ H. L. Goltz und J. B. Moffat, *J. Chromatogr. Sci.* **8**, 596 (1970).
²²⁾ Wir danken Herrn Dr. H.-W. Lennartz für die hilfreichen Diskussionen bei der Konzeption des Analysensystems.
²³⁾ G. S. Hammond und C. D. Deboer, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 899 (1964).
²⁴⁾ W. v. E. Doering und G. H. Beasley, *Tetrahedron* **29**, 2231 (1973).

[48/81]