

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

114. JAHRGANG · HEFT 12 · SEITE 3741 – 4010

Dieses Heft wurde am 3. Dezember 1981 ausgegeben.

Das Energieprofil des *o*-Chinodimethan \rightleftharpoons Benzocyclobuten-Gleichgewichtes, II¹⁾

*Wolfgang R. Roth** und *Bernhard P. Scholz*

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

Eingegangen am 20. März 1981

Mit Hilfe der Stoßrohr-Technik werden ausgehend vom Keton **3** Aktivierungsparameter für die Bildung des *o*-Chinodimethans (**2**) ($E_a = 25.6$ kcal/mol; $A = 3.1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$) und dessen Weiterreaktion zum Benzocyclobuten (**1**) ($E_a = 26.9$ kcal/mol; $A = 2.1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$) bestimmt. Mit der gleichen Technik wird aus der Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes **1** \rightleftharpoons **2** die Bildungsenthalpie des *o*-Chinodimethans (**2**) zu $\Delta H_f^\circ(\text{g}) = 60.8$ kcal/mol abgeleitet.

Energy Profile of the *o*-Quinodimethane \rightleftharpoons Benzocyclobutene Equilibrium, II¹⁾

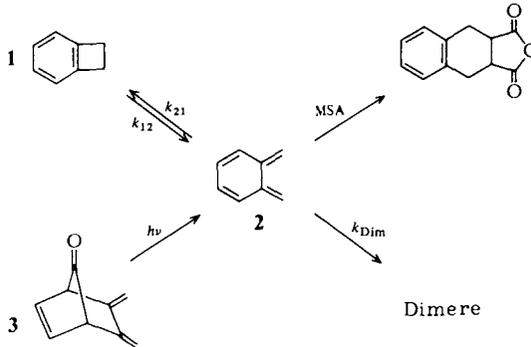
The kinetics of the decomposition of keton **3** yielding *o*-quinodimethane (**2**) ($E_a = 25.6$ kcal/mol; $A = 3.1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$) and its cyclisation to benzocyclobutene (**1**) ($E_a = 26.9$ kcal/mol; $A = 2.1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$) is measured by shock tube technic. From the temperature dependence of the equilibrium **1** \rightleftharpoons **2**, which is studied by the same method, the enthalpy of formation of *o*-quinodimethane (**2**) is established to be $\Delta H_f^\circ(\text{g}) = 60.8$ kcal/mol.

Wir haben vor kurzem über das Energieprofil des *o*-Chinodimethan(**2**) \rightleftharpoons Benzocyclobuten(**1**)-Gleichgewichtes berichtet¹⁾. Die Geschwindigkeit für die Bildung von **2** wurde durch dilatometrische Verfolgung der Umsetzung von **1** mit überschüssigem Maleinsäureanhydrid (MSA) ermittelt, bei der die Entstehung des *o*-Chinodimethans (**2**) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Die Rückreaktion (k_{21}) wurde aus der Geschwindigkeit der in Abwesenheit von MSA eintretenden Dimerisierung des Benzocyclobutens (**1**) berechnet. Auch diese Reaktion verläuft über das intermediär gebildete *o*-Chinodimethan (**2**), dessen Dimerisierungsgeschwindigkeit (k_{Dim}) der kriti-

Chem. Ber. **114**, 3741 – 3750 (1981)

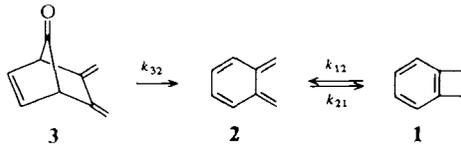
© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1981
0009 – 2940/81/1212 – 3741 \$ 02.50/0

sche Punkt der vorgelegten Analyse ist. Diese Größe wurde durch Flash-Photolyse des bicyclischen Ketons **3** ermittelt, das bei der Bestrahlung quantitativ *o*-Chinodimethan (**2**) liefert und dessen Dimerisierung dann spektroskopisch verfolgt wurde. Hierbei haben wir unterstellt, daß diese Reaktion aus dem elektronischen Grundzustand erfolgt. Im Hinblick auf die Unsicherheit dieser Annahme haben wir das Gleichgewicht $1 \rightleftharpoons 2$ in bezug auf die Energiedelle des *o*-Chinodimethans (**2**) sowie seine Bildungsenthalpie auf unabhängigem Wege erneut bestimmt.



1. Energiemulde des *o*-Chinodimethans (**2**)

Das Gleichgewicht $1 \rightleftharpoons 2$ liegt ganz auf der Seite von **1**. Die für die Energiemulde des *o*-Chinodimethans (**2**) maßgebende Geschwindigkeitskonstante k_{21} läßt sich deswegen ausgehend vom Benzocyclobuten (**1**) nicht direkt bestimmen. Gut meßbar wird diese Größe jedoch, wenn man als Ausgangssubstanz das Keton **3** verwendet, das bei Temperaturen um 100°C quantitativ in **2** zerfällt.



Führt man diese Reaktion in einem Stoßrohr durch, so kann man in der einfallenden Welle die intermediäre Bildung des *o*-Chinodimethans (**2**) sowie dessen Cyclisierung zum Benzocyclobuten (**1**) direkt verfolgen (vgl. Abbild. 1). Unter diesen Reaktionsbedingungen kommt die Bildung der Dimeren nicht zum Zuge. Die Analyse des Reaktionsgemisches erfolgte UV-spektroskopisch bei 369 nm, dem langwelligen Absorptionsmaximum des *o*-Chinodimethans²⁾. Das Keton **3** sowie das Benzocyclobuten (**1**) sind hier praktisch optisch leer. Berücksichtigt man, daß $k_{21} \gg k_{12}$ ist, dann ist die Konzentration von **2** als Folgeeraktion erster Ordnung gegeben durch Gl. (1)³⁾.

$$[2] = \frac{k_{32}[3]_0}{k_{21} - k_{32}} [e^{-k_{32}t} - e^{-k_{21}t}] \quad \text{Gl. (1)}$$

Die Stoßrohrexperimente lassen sich nicht unmittelbar mit dieser Beziehung auswerten. Die Konzentration von **2** wird hier durch eine Absorptionsmessung ermittelt, und

angezogen haben. In allen Fällen wurden die Kurven nur bis zu einem Umsatz von ca. 75% ausgewertet. Hierdurch wird einmal eine Verfälschung durch die bei hohen Umsätzen an Bedeutung gewinnende Rückreaktion vermieden. Zum andern besitzen diese Meßpunkte einen größeren Fehler, bedingt durch das ungünstiger werdende Signal-Rausch-Verhältnis.

Tab. 1. Konzentrations-Zeit-Verlauf von 2 bei der Thermolyse von 3

a) bei 314.5°C			b) bei 418.3°C		
Zeit (µs)	$E/d \times 10^3$		Zeit (µs)	$E/d \times 10^3$	
	gef.	ber.		gef.	ber.
19.7	1.05	1.04	17.9	4.87	4.88
44.5	2.18	2.11	26.3	5.06	5.03
69.3	2.91	2.96	34.6	4.87	4.91
94.1	3.58	3.64	43.0	4.69	4.70
118.9	4.13	4.17	51.4	4.48	4.47
143.7	4.59	4.60	59.8	4.28	4.24
168.5	4.92	4.93	68.1	4.04	4.02
193.3	5.19	5.20	76.4	3.79	3.81
218.1	5.43	5.41	84.9	3.60	3.61
242.9	5.62	5.57	93.2	3.42	3.42
267.7	5.77	5.69	101.6	3.24	3.24
292.5	5.84	5.79	109.9	3.05	3.07
317.3	5.89	5.86	118.3	2.89	2.90
342.1	5.93	5.92	126.7	2.73	2.75
366.9	5.95	5.95	135.1	2.60	2.61
391.7	5.96	5.98	143.5	2.48	2.47
416.5	5.98	6.00	151.8	2.36	2.34
441.3	5.98	6.01	160.2	2.24	2.22
466.1	5.97	6.01	168.6	2.13	2.10
490.9	5.97	6.01	176.9	2.00	1.99
515.7	5.97	6.01	185.3	1.88	1.88
540.5	5.97	6.00	193.7	1.78	1.78
565.3	5.96	5.99	202.0	1.68	1.69
590.1	5.95	5.97	210.4	1.60	1.60
614.9	5.94	5.96	218.8	1.51	1.52
639.7	5.94	5.95	227.2	1.43	1.44
664.5	5.93	5.93	235.5	1.35	1.36
689.3	5.90	5.91	243.9	1.30	1.29
714.1	5.89	5.89	252.3	1.23	1.22
738.9	5.89	5.88	260.6	1.17	1.16
763.7	5.87	5.86	269.0	1.10	1.10
788.5	5.84	5.84			
813.3	5.83	5.82			
838.1	5.81	5.80			
862.9	5.79	5.78			

Die in Tab. 2 aufgelisteten Geschwindigkeitskonstanten zeigen eine Temperaturabhängigkeit, die sich befriedigend durch die Arrhenius-Gleichungen

$$k_{32} = (3.1 \pm 2.9) \times 10^{13} \exp[-(25.6 \pm 1.1) \text{ kcal}/RT] \text{ s}^{-1} \quad \text{Gl. (3)}$$

$$k_{21} = (2.1 \pm 1.1) \times 10^{12} \exp[-(26.9 \pm 0.7) \text{ kcal}/RT] \text{ s}^{-1} \quad \text{Gl. (4)}$$

beschreiben lassen. Die Fehlerangaben beziehen sich dabei auf eine Vertrauensgrenze von 95%. Die aus Gl. (3) bzw. (4) resultierenden Aktivierungsparameter ergeben sich zu:

$$\Delta H_{32}^{\ddagger} (323^{\circ}\text{C}) = 24.4 \text{ kcal/mol}; \quad \Delta S_{32}^{\ddagger} (323^{\circ}\text{C}) = -0.2 \text{ cal/K} \times \text{mol}$$

$$\Delta H_{21}^{\ddagger} (402^{\circ}\text{C}) = 25.6 \text{ kcal/mol}; \quad \Delta S_{21}^{\ddagger} (402^{\circ}\text{C}) = -5.8 \text{ cal/K} \times \text{mol}$$

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion $3 \rightarrow 2 \rightarrow 1$

Temp. [$^{\circ}\text{C}$]	$k_{32} [\text{s}^{-1}] \times 10^{-3}$	$k_{21} [\text{s}^{-1}] \times 10^{-2}$	ϵ
282.6	2.41		1930
292.7	4.07		1870
301.4	6.14		1950
314.4	8.98		1970
321.4	11.3	2.60	1770
326.9	14.2	3.02	1820
330.1	17.3	4.11	1970
341.5	24.0	5.85	2010
347.1	30.9	7.53	1890
348.5	30.5	5.70	1780
353.0	39.0	8.36	1940
359.5	42.9	9.52	2090
359.5		11.2	2000
364.5	46.6	12.5	1900
368.7		14.2	1950
374.7		21.1	2050
383.4		23.9	1970
383.4		23.6	2140
383.5		24.0	1870
388.7		22.7	1810
390.0		27.3	2050
400.2		37.0	1790
401.2		39.2	1790
418.3		64.7	2100
424.6		74.2	1990
438.8		111	1990
443.1		122	1930
451.5		161	1960
463.2		213	1840
465.3		226	1810
484.4		376	1830

2. Bildungsenthalpie des *o*-Chinodimethans (2)

Benzocyclobuten (1) und *o*-Chinodimethan (2) stehen bei Temperaturen $> 200^{\circ}\text{C}$ in einem schnellen Gleichgewicht. Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage sollte die Enthalpiedifferenz der Reaktionspartner zugänglich sein, die ihrerseits dann mit Hilfe der bekannten Bildungsenthalpie des Benzocyclobutens¹⁾ den entsprechenden Wert für 2 liefert.

Ausgehend vom Benzocyclobuten (1) haben wir im Temperaturbereich von 509 bis 581°C die sich jeweils einstellende Gleichgewichtskonzentration an *o*-Chinodimethan (2) mit Hilfe von Stoßrohrexperimenten bestimmt. Die Wahl des Temperaturbereiches ergibt sich einmal aus dem Bestreben, eine gut meßbare Gleichgewichtskonzentration

an **2** zu erreichen, die nur bei relativ hohen Temperaturen gewährleistet ist. Zum anderen sollte das Meßintervall sich möglichst an das der kinetischen Messungen anschließen, um den für diesen Bereich ermittelten Extinktionskoeffizienten des *o*-Chinodimethans (**2**) direkt übernehmen zu können.

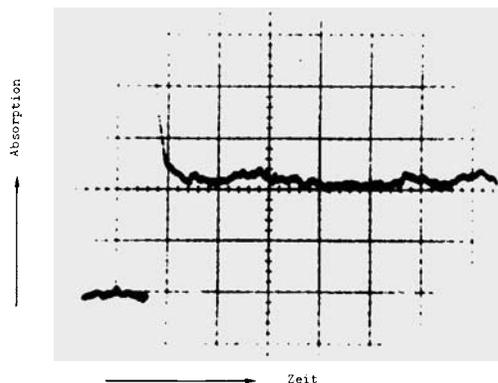


Abb. 2. Gleichgewichtsbestimmung **1** ⇌ **2** bei 509.3 °C*)

*) Abszisse: 50 μ s/Rastereinheit.

Die Gleichgewichtskonzentration des *o*-Chinodimethans wurde wieder aus der Änderung der Transmission bei 369 nm abgeleitet. Ein repräsentatives Meßergebnis ist in Abbild. 2 wiedergegeben. Die Auswertung dieser Messungen erfolgte mit Hilfe des aus den kinetischen Messungen gewonnenen Extinktionskoeffizienten des *o*-Chinodimethans. Wie Tab. 2 zeigt, streuen diese Werte relativ stark, ohne daß jedoch eine signifikante Temperaturabhängigkeit zu erkennen ist⁵⁾. Mit dem resultierenden Mittelwert von $\epsilon = (1.9 \pm 0.1) \times 10^3$ (Standardabweichung) wurden die in Tab. 3 aufgeführten Gleichgewichtskonstanten berechnet⁶⁾.

Tab. 3. Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten des Systems **1** ⇌ **2**

$T [^{\circ}\text{C}]$	509.3	515.9	516.8	531.2	533.3	539.9	543.4	545.0
$K_{21} \times 10^2$	2.20	2.40	2.54	2.94	3.05	3.24	3.36	3.46
$T [^{\circ}\text{C}]$	549.9	563.6	566.4	569.8	575.9	581.3	581.4	
$K_{21} \times 10^2$	3.58	3.94	4.10	4.33	4.77	4.85	4.81	

Hieraus ergibt sich aufgrund der Beziehung (5)³⁾:

$$\ln K = - \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad \text{Gl. (5)}$$

für $\Delta H_{21} = 14.0 \pm 0.7$ kcal/mol und $\Delta S_{21} = 10.3 \pm 1.0$ cal/K \times mol, wobei die Fehlerangaben sich wieder auf eine Vertrauensgrenze von 95% beziehen. Die oben erwähnte Unsicherheit bezüglich der Größe des Extinktionskoeffizienten von **2** ist ohne nen-

nenswertem Einfluß auf die berechnete Enthalpiedifferenz. Selbst ein Fehler von 30% würde den ΔH -Wert um weniger als 0.1 kcal/mol verändern⁸⁾.

Für die Berechnung der Bildungsenthalpie des *o*-Chinodimethans (**2**) ist es erforderlich, die bei ca. 500°C ermittelte Enthalpiedifferenz von **2** und **1** auf 25°C umzurechnen. Da die hierzu erforderlichen C_p -Werte der Gleichgewichtspartner jedoch nicht bekannt sind, könnte man an eine Abschätzung mit Hilfe von Inkrementen denken⁹⁾. Leider aber stehen auch diese nicht für alle benötigten Gruppen zur Verfügung. Wir bevorzugen deswegen eine Korrektur in Anlehnung an das strukturell verwandte Cyclobuten-Butadien-System, dessen Reaktionsenthalpie sich zwischen 300 und 800 K um 0.93 kcal/mol ändert¹⁰⁾. Diese Korrektur stellt sicher einen Maximalwert dar, da im *o*-Chinodimethan die Dienstruktur im Gegensatz zum Vergleichs-System in der *cis*-Konfiguration fixiert ist.

Durch Verbrennungskalorimetrie wurde die Bildungsenthalpie des Benzocyclobutens (**1**) zu $\Delta H_f^\circ(\text{g}) = 47.7$ kcal/mol bestimmt¹⁾. Dieser Wert liegt um fast vier kcal/mol höher als die Bildungsenthalpie, die mit Hilfe der von Turner¹¹⁾ ermittelten Hydrierwärme abgeleitet wurde¹⁾. Diese Diskrepanz hat uns veranlaßt, die Hydrierwärmebestimmung zu wiederholen. Das für die Bestimmung der Hydrierwärme benutzte Kalorimeter, die Meßmethode sowie ihre Genauigkeit sind in Lit.¹²⁾ beschrieben, die Daten der Messung in Tab. 4 zusammengestellt. Die Hydrierung wurde bei 25°C an einem Pd/C-Katalysator in Cyclohexan durchgeführt, als Lösungsmittelkorrektur wurde der Benzolwert¹³⁾ übernommen. Aus der ermittelten Hydrierwärme des Benzocyclobutens (**1**) von $\Delta H = -54.0 \pm 0.2$ kcal/mol, seiner Verdampfungsenthalpie von $\Delta H_v^\circ = 10.44 \pm 0.03$ kcal/mol¹⁴⁾ und der Bildungsenthalpie des bei der Hydrierung entstehenden Bicyclo[4.2.0]octans von $\Delta H_f^\circ(\text{l}) = -16.3 \pm 0.7$ kcal/mol¹⁵⁾ resultiert für die Bildungsenthalpie des Benzocyclobutens (**1**) ein Wert von $\Delta H_f^\circ(\text{g}) = 48.1 \pm 0.9$ kcal/mol, der gut mit dem durch Verbrennungskalorimetrie bestimmten Wert übereinstimmt.

Dewar hatte die Bildungsenthalpie des Benzocyclobutens aufgrund einer MINDO/3-Rechnung zu 59 kcal/mol angegeben¹⁶⁾. Bei vollständiger Geometrieoptimierung erhielten wir mit der gleichen Methode einen Wert von $\Delta H_f^\circ = 48.5$ kcal/mol, der dem experimentellen sehr nahe kommt.

Die Bildungsenthalpie des *o*-Chinodimethans ergibt sich nunmehr zu $47.7 + 13.1 = 60.8$ kcal/mol.

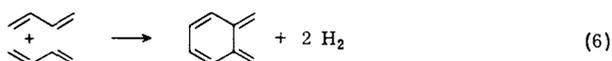
3. Diskussion

Die aus den Gleichgewichtsmessungen gewonnene Bildungsenthalpie des *o*-Chinodimethans (**2**) von $\Delta H_f^\circ = 60.8$ kcal/mol stimmt gut mit dem aus kinetischen Messungen ableitbaren Wert überein. Für die Bildung des *o*-Chinodimethans (**2**) aus dem Benzocyclobuten (**1**) war die Aktivierungsschwelle zu $\Delta H^\ddagger = 38.9$ kcal/mol bestimmt worden¹⁾. Für die Rückreaktion haben wir jetzt $\Delta H^\ddagger = 25.6$ kcal/mol gefunden, woraus eine Enthalpiedifferenz von 13.3 kcal/mol bzw. eine Bildungsenthalpie für das *o*-Chinodimethan (**2**) von $\Delta H = 61.0$ kcal/mol resultiert.

Die innere Konsistenz dieser Werte läßt vermuten, daß der aus Blitzlicht-Photolyse-Daten abgeleitete Wert für die Cyclisierung des *o*-Chinodimethans von 28.6 kcal/mol in der Tat, wie eingangs erwähnt, fehlerhaft war.

Das Interesse an der Bildungsenthalpie des *o*-Chinodimethans leitet sich ab von der Frage nach der Resonanzenergie dieses Systems. Eine mögliche Erklärung für die ungewöhnliche Reaktivität dieses Moleküls ist nämlich die Annahme einer negativen Resonanzenergie, durch die der Grundzustand des Moleküls angehoben würde. Herkömmlicherweise definieren wir als Resonanzenergie jene Differenz, die sich ergibt, wenn wir die tatsächliche Energie eines Moleküls mit der eines Modells vergleichen, dessen Energie additiv aus Inkrementen aufgebaut wurde, wobei sich eingebürgert hat, die Normierung auf 1,3-Butadien zu beziehen¹⁷⁾.

o-Chinodimethan läßt sich durch die isodesmische Reaktion (6) direkt aus zwei Butadieneinheiten aufbauen.



Der hieraus resultierende Erwartungswert für die Bildungsenthalpie von **2** wäre $2 \times 26.11 + 2 \times 1.21 + 2.5 = 57.14 \text{ kcal/mol}$ ¹⁸⁾, wobei im Hinblick auf die sich ergebende *cis*-Butadieneinheit der zusätzliche Betrag von 2.5 kcal/mol notwendig wird (Energieunterschied zwischen *cis*- und *trans*-Butadien¹⁹⁾). Vergleicht man diesen Erwartungswert mit der tatsächlichen beobachteten Bildungsenthalpie von 60.8 kcal/mol, dann wird deutlich, daß das *o*-Chinodimethan in der Tat eine geringe negative Resonanzenergie von $E_R = -3.7 \text{ kcal/mol}$ besitzt.

Diesem Ergebnis stehen Rechnungen von *Kollmar* gegenüber, der für das *p*- bzw. *o*-Chinodimethan Resonanzenergien von +1.2¹⁷⁾ und +1.7²⁰⁾ kcal/mol angegeben hat. Die Differenz dürfte die Genauigkeit der Methode jedoch kaum überschreiten.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Unser besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. *H. Richtering*, Bochum, der uns in die Stoßrohrtechnik eingeführt und die benötigte Apparatur zur Verfügung gestellt hat.

Experimenteller Teil

7,7-Diethoxy-*cis*-2,3-bis(tosylmethyl)bicyclo[2.2.1]hept-5-en²¹⁾: 30 g (0.12 mol) 7,7-Diethoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbon säureanhydrid²²⁾ wurden in 800 ml absol. Ether gelöst und zu einer gerührten Suspension aus 19 g (0.5 mol) Lithiumalanat und 500 ml absol. Ether getropft. Es wurde über Nacht unter Rückfluß erhitzt, dann mit ca. 200 ml gesättigter wäßr. Natriumsulfatlösung unter Eiskühlung hydrolysiert. Nach dem Absaugen des Niederschlags und Waschen mit insgesamt 2 l Ether wurde die über Natriumsulfat getrocknete Etherlösung i. Vak. zur Trockne eingedampft. Die zurückbleibenden 24.5 g eines leicht gelblichen Öles wurden in 100 ml absol. Pyridin gelöst und unter Eiskühlung zu einer gerührten Lösung aus 190 g (1 mol) Tosylchlorid in 600 ml absol. Pyridin getropft. Es wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt, dann unter kräftigem Rühren auf 5 l Wasser gegeben. Der ausfallende Niederschlag wurde abgesaugt und mit kaltem Methanol (100 ml) gewaschen. Ausb. 33.7 g (61%). Schmp. 94–97°C (aus Cyclohexan/Ether). – ¹H-NMR: $\delta = 7.3\text{--}7.9$ (m, 8H), 5.96 (t, 2H), 3.65–3.85 (m, 4H), 3.15–3.60 (m, 4H), 2.6–3.0 (m, 4H), 2.5 (s, 6H), 0.95–1.3 (2t ineinanderliegend, 6H).

7,7-Diethoxy-2,3-dimethylenbicyclo[2.2.1]hept-5-en²¹⁾: 15 g (0.03 mol) des vorstehend beschriebenen Ditosylats wurden im Laufe von 15 min unter Rühren zu einer Lösung von 17 g (0.15

mol) Kalium-*tert*-butylat in 170 ml absol. Dimethylsulfoxid gegeben, die sich hierbei auf 40 °C erwärmt. Nach weiteren 40 min wurde die braune Reaktionsmischung auf 1 l mit Kochsalz gesättigtes Eiswasser und 500 ml Pentan gegeben. Die Pentanphase wurde abgetrennt und die wäßrige Phase wiederholt mit Pentan (insgesamt 1.2 l) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit 500 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 3.7 g (66%). Siedebereich 45–62 °C/0.02 Torr. – ¹H-NMR: δ = 6.23 (t, 2H), 5.26 (s, 2H), 5.00 (s, 2H), 3.3–3.8 (m, 6H), 1.16 (2t ineinanderliegend, 6H). – MS (70 eV): m/e = 206 (M^+). – IR (in Substanz): 875 cm^{-1} (= C–H).

*2,3-Dimethylenbicyclo[2.2.1]hept-5-en-7-on (3)*²¹⁾: 3.0 g (0.014 mol) des vorstehend beschriebenen Ketals wurden unter Argon in 300 ml einer 65 °C warmen Eisessig/Wasser-Mischung (2:1) gelöst. Nach 1 h wurde auf Raumtemp. abgekühlt und auf eine Mischung aus 500 ml Wasser und 100 ml Methylenchlorid gegossen. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige Phase viermal mit 100 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten Methylenchloridextrakte wurden mit gesättigter NaHCO₃-Lösung neutralisiert und dann dreimal mit 100 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 0.9 g (47%) **3**: Siedebereich 25–30 °C/0.02 Torr. – ¹H-NMR: δ = 6.58 (t, 2H), 5.34 (s, 2H), 5.00 (s, 2H), 3.46 (t, 2H). – IR (CCl₄): 1800 (C=O), 885 cm^{-1} (= C–H). – UV (Cyclohexan): λ_{max} (ϵ) = 241 nm (7070), 247 (6481) sh, 297 (1890). – MS (70 eV): m/e = 104 (M^+ – CO).

C₉H₈O (132.2) Ber. C 81.79 H 6.10 Gef. C 81.51 H 6.31

Stoßrohr: Das in dieser Arbeit benutzte Stoßrohr war aus Aluminium gefertigt, hatte einen Innendurchmesser von 8 cm, einen Niederdruckteil von 390 und einen Hochdruckteil von 360 cm Länge. Der Niederdruckteil konnte auf 5×10^{-3} , der Hochdruckteil auf 10^{-1} Torr evakuiert werden. Die Leckrate der Apparatur war $< 10^{-3}$ Torr/min. Der Berstdruck wurde mit einem Federmanometer (Wika) mit Schleppeziger registriert. Das Treibgas (Stickstoff oder Helium) wurde über ein Magnetventil eingelassen. Als Membrane diente Aluminiumblech von 0.2–0.3 mm Stärke.

Die Geschwindigkeit der einfallenden Welle wurde mit Hilfe von Pt-Widerstandsstreifen ermittelt, die im Abstand von 50 cm am unteren Ende des Niederdruckteils angebracht waren, und deren verstärktes Signal zum Schalten von drei Zeitmeßgeräten (Hewlett Packard 5304 A) dienen. Das Signal des letzten Meßstreifens diente gleichzeitig zur Triggerung des Oszillographen.

Die Analyse des Reaktionsgemisches erfolgte UV-spektroskopisch. Als Lichtquelle diente eine 200-Watt-Xenon-Quecksilberhochdrucklampe (Hanovia 901 B 00011), als Analysator ein Monochromator (Heath Eu 700), dessen Signal über einen Photomultiplier (EMI 6256 B) auf einem Oszillographen (Tektronix 7613, 100 MHz) registriert wurde.

Die Substratkonzentrationen wurden in einer Mischapparatur durch Verdünnen mit Argon eingestellt, wobei der Dampfdruck des Substrates mit einem Baratron (MKS 221 A), der Argondruck mit einem Quecksilbermanometer gemessen wurde.

Die Temperatur der einfallenden Welle wurde aus ihrer Geschwindigkeit berechnet. Bei den Versuchen mit dem Keton **3** wurden Substratkonzentrationen von 0.05% benutzt, und die Gas Mischung wurde bei der Temperaturberechnung als ideales Gas behandelt. Für die Gleichgewichtsmessungen wurden Substratkonzentrationen von 0.2% eingesetzt. Hier wurden die Stoßrohr-Parameter für die Fremdgasbeimischung korrigiert²³⁾. Da für das Benzocyclobuten die benötigten thermodynamischen Daten nicht zur Verfügung standen, wurden die entsprechenden Daten des *o*-Xylois verwendet¹⁰⁾. Die Korrektur beeinflusst die Enthalpie-Differenz zwischen **1** und **2** um nur weniger als 0.1 kcal/mol.

Tab. 4. Daten der Hydrierwärmebestimmung von I

Titri- Geschwindigkeit [mol/s $\times 10^7$]	Katalysator [g]	H ₂ -Verbrauch [mol/s $\times 10^6$]	Energie [mcal/s]	- ΔH [kcal/mol]
0.96515	0.34942	0.2903	5.3260	55.04
0.91915	0.34998	0.2729	4.9849	54.80

- ¹⁾ Als I. Mitteil. soll gelten: *W. R. Roth, M. Biermann, H. Dekker, R. Jochems, C. Mosselman und H. Hermann*, Chem. Ber. **111**, 3892 (1978).
- ²⁾ *C. R. Flynn und J. Michl*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 3280 (1974).
- ³⁾ *A. A. Frost und R. G. Pearson*, Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen, Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- ⁴⁾ *St. N. Deming und St. L. Morgan*, Anal. Chem. **45**, 278 A (1973).
- ⁵⁾ Die Regressionsgerade zeigt eine Steigung von 0.1 ± 0.4 [1000 cm²/mol \times K], die innerhalb der Grenzen der Fehleranalyse liegt.
- ⁶⁾ Der hier benutzte Wert ist deutlich kleiner als der von *Michl*²⁾ aus Matrix-Untersuchungen abgeleitete Wert von $\varepsilon = 3000$. Die hier beobachtete Temperaturabhängigkeit entspricht den beim Cycloheptatrien beobachteten Verhältnissen⁷⁾.
- ⁷⁾ *K. Glänzer und J. Troe*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **78**, 71 (1975); *S. H. Luu, K. Glänzer und J. Troe*, ebenda **79**, 855 (1976).
- ⁸⁾ Wesentlich größer ist der Einfluß, wenn der Extinktionskoeffizient im Meßbereich eine endliche Temperaturabhängigkeit besitzt.
- ⁹⁾ *S. W. Benson*, Thermochemical Kinetics, 2nd Ed., J. Wiley & Sons, New York 1976.
- ¹⁰⁾ *D. R. Stull, E. F. Westrum jr. und G. S. Sinke*, The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds, J. Wiley & Sons, New York 1969.
- ¹¹⁾ *R. B. Turner, P. Goebel, B. J. Mallon, W. v. E. Doering, J. F. Coburn jr. und M. Pomerantz*, J. Am. Chem. Soc. **90**, 4315 (1968).
- ¹²⁾ *W. R. Roth und H.-W. Lennartz*, Chem. Ber. **113**, 1806 (1980).
- ¹³⁾ *P. P. S. Saluja, T. M. Yong, R. F. Rodewald, F. H. Fuchs, D. Kohli und R. Fuchs*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 2949 (1977).
- ¹⁴⁾ *H. Arntz*, Diplomarbeit, Univ. Bochum 1976.
- ¹⁵⁾ *S. Chang, D. McNally, S. Shary-Tehrany, S. M. J. Hickey und R. H. Boyd*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 3109 (1970).
- ¹⁶⁾ *R. C. Bingham, M. J. S. Dewar und D. H. Lo*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1294 (1975).
- ¹⁷⁾ *H. Kollmar*, J. Am. Chem. Soc. **101**, 4832 (1979).
- ¹⁸⁾ *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).
- ¹⁹⁾ *L. A. Carreira*, J. Chem. Phys. **62**, 3851 (1975).
- ²⁰⁾ *H. Kollmar*, persönliche Mitteilung 1981.
- ²¹⁾ *M. Biermann*, Dissertation, Univ. Bochum 1977.
- ²²⁾ *P. E. Eaton und R. A. Hudson*, J. Am. Chem. Soc. **87**, 2769 (1965).
- ²³⁾ *E. F. Greene und J. F. Toennis*, Chemical Reactions in Shock Waves, Edward Arnold, LTD, London 1964.
- ²⁴⁾ *H.-W. Lennartz*, Dissertation, Univ. Bochum 1979.

[106/81]