

Zur Energiedelle von Diradikalen, II¹⁾**Das 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexadiyl**

Wolfgang R. Roth* und Bernhard P. Scholz

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

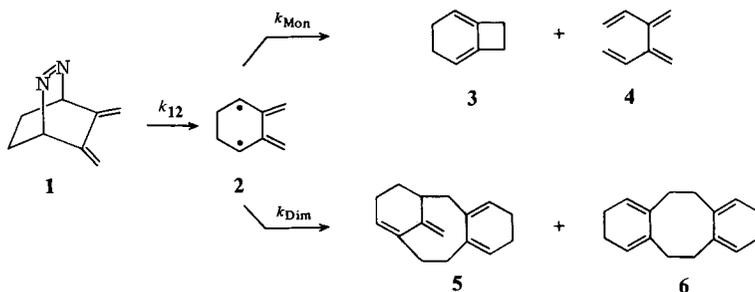
Eingegangen am 22. Juli 1981

Es werden Gasphasen-Abfangreaktionen des durch Thermolyse von **7** gebildeten 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexadiyls (**2**) mit 1,3-Butadien sowie mit Sauerstoff beschrieben. Diese Reaktionen konkurrieren jeweils mit der Bildung der intramolekularen Stabilisierungsprodukte **3** und **4**. Aus der Temperaturabhängigkeit der konkurrierenden Prozesse wird die Differenz der Aktivierungsenergien dieser Reaktionen abgeleitet. Unter der Annahme, daß die Reaktion des Diradikals mit Sauerstoff eine zu vernachlässigende Aktivierungsschwelle besitzt, resultiert für das Diradikal **2** eine Energiedelle von 16 kcal/mol.

The Energy-Well of Diradicals, II¹⁾**The 2,3-Dimethylene-1,4-cyclohexadiyl**

The trapping of the 2,3-dimethylene-1,4-cyclohexadiyl (**2**), generated by the thermolysis of **7**, with 1,3-butadiene as well as with oxygen in the gas phase is described. These reactions compete with the intramolecular stabilisation of the diradical, yielding **3** and **4**. From the temperature dependence of the competing processes the difference in the activation energies of these reactions is derived. On the assumption, that the trapping reaction with oxygen does not have any significant energy barrier, the energy-well of the diradical **2** is calculated to be 16 kcal/mol.

Wir haben unlängst über die Energiequelle des 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexadiyls (**2**) berichtet¹⁾. Diese Größe ist durch die Aktivierungsschwelle der intramolekularen Stabilisierung des Diradikals zu den Umlagerungsprodukten **3** und **4** gegeben und



wurde aus dem konzentrations- und temperaturabhängigen Verhältnis der monomeren (**3**, **4**) zu den dimeren Stabilisierungsprodukten (**5**, **6**), der Zerfallsgeschwindigkeit des

Substrates **1** sowie der Dimerisationsgeschwindigkeit des Diradikals **2** abgeleitet. Letzterer Wert war durch Blitzlichtphotolyse der Diazverbindung **1** bestimmt worden.

Nach dieser Analyse soll sich **2** in einer Potentialmulde von 23.8 kcal/mol befinden. Dieser Wert ist nur schwer mit der hohen Reaktivität zu vereinbaren, die Diradikale im allgemeinen zeigen und hat uns veranlaßt, die Energiedelle von **2** auf unabhängigem Weg erneut zu bestimmen.

1. Stoßrohr-Versuche

Bei der Thermolyse der Diazverbindung **1** bei 400°C und sehr niedrigen Konzentrationen ($\approx 10^{-6}$ mol/l) sollte die intermediäre Konzentration von **2** bei einer unterstellten Energiedelle von 23.8 kcal/mol bis zu ca. 5% der Substratkonzentration anwachsen. Das wäre ausreichend, um die zeitliche Konzentrationsänderung von **2** direkt im Stoßrohr verfolgen zu können²⁾.

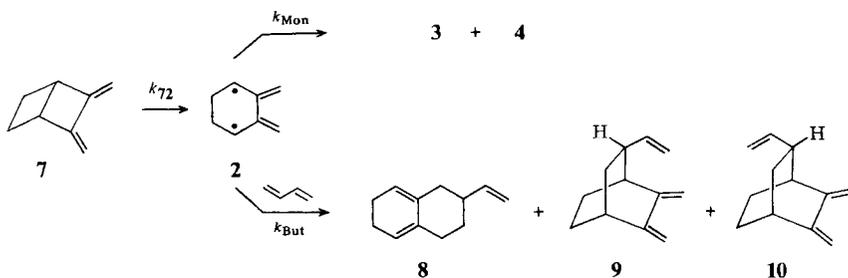
Noch wesentlich günstiger sollte die Situation sein, wenn als Substrat 2,3-Dimethylbicyclo[2.2.0]hexan (**7**) eingesetzt wird. Hier sollte die intermediäre Diradikalkonzentration bis auf 20% der Substratkonzentration ansteigen und damit die apparative Nachweisgrenze um einen Faktor von mehr als 100 übersteigen.

Alle Versuche, das Diradikal **2** in Stoßrohr-Experimenten ausgehend von den Substraten **1** oder **7** zu registrieren, blieben jedoch erfolglos. Diese negativen Ergebnisse deuten an, daß die Energiedelle des Diradikals **2** wesentlich kleiner ist, als zuvor angenommen wurde.

2. Abfangreaktionen mit 1,3-Butadien

Ein Mindestwert für die Energiedelle unseres Diradikals sollte mit Hilfe von Abfangreaktionen abgeleitet werden können. Wenn es gelingt, einen Abfänger zu finden, der mit der intramolekularen Stabilisierung des Diradikals zu konkurrieren vermag, dann sollte sich aus der Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses von Abfang- zu Umlagerungsprodukten die Differenz der Aktivierungsenergien der konkurrierenden Prozesse ableiten lassen.

Im Hinblick auf die sehr schnell verlaufende Dimerisierung von **2**¹⁾ sind solche Untersuchungen nur bei extrem kleinen Substratkonzentrationen, wie sie z. B. bei Gasphasenreaktionen vorliegen, möglich. Um unter diesen Bedingungen arbeiten zu können, haben wir als Substrat den Bicyclus **7** verwendet, der sich bei Temperaturen $>50^\circ\text{C}$ quantitativ in ein Gemisch aus Bicyclo[4.2.0]octa-1,5-dien (**3**) und 2,3-Divinyl-1,3-butadien (**4**) umlagert³⁾.



Diese Reaktion wurde im Temperaturbereich von 45–95 °C kinetisch verfolgt. Der Zerfall von **7** folgt streng einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung, und die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten läßt sich durch die Arrhenius-Gleichung (1) ausdrücken,

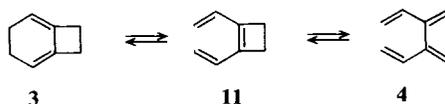
$$k_{72} = (8.8 \pm 2.1) \cdot 10^{12} \exp[-((25.8 \pm 0.2)\text{kcal})/RT] \text{ s}^{-1} \quad (1)$$

wobei die Fehlerangaben sich auf eine Vertrauensgrenze von 95% beziehen. Hieraus ergeben sich die Aktivierungsparameter zu:

$$\Delta H_{72}^{\ddagger} (70^\circ\text{C}) = 25.2 \text{ kcal/mol}; \Delta S_{72}^{\ddagger} (70^\circ\text{C}) = -1.6 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$$

Diese Werte unterscheiden sich deutlich von den von *Bauld*⁴⁾ in Lösung ermittelten kinetischen Parametern ($\Delta H^{\ddagger} = 17.46 \text{ kcal/mol}$; $\Delta S^{\ddagger} = -22.66 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$), die vermutlich aus der Überlagerung der monomolekularen Zerfallsreaktion mit bimolekularen Reaktionen (von **2** mit **7** bzw. **3** oder **4**) resultieren.

Die Reaktionsprodukte **3** und **4** werden bei Drucken > 5 Torr über den ganzen Temperaturbereich in einem konstanten Verhältnis 71:29 gebildet. Erst mit dem Übergang zu sehr kleinen Drucken (< 10⁻¹ Torr) ändert sich das Verhältnis zugunsten von **4**. Als ein weiteres Reaktionsprodukt tritt jetzt 1,2-Divinyl-1-cyclobuten (**11**) auf. Augenscheinlich kommt es unter diesen Bedingungen zu einer durch chemische Aktivierung verursachten wechselseitigen Umlagerung von **3** und **4**, für die wahrscheinlich gemacht worden war, daß sie über **11** erfolgt⁵⁾.



Tab. 1. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_{72}

$T^\circ\text{C}$	45.43	55.45	55.72	60.38	69.28	69.40
$k_{72} \cdot 10^5 [\text{s}^{-1}]$	1.63	5.81	5.95	10.1	29.0	27.8
$T^\circ\text{C}$	69.40	69.40	82.92	82.96	94.58	94.58
$k_{72} \cdot 10^5 [\text{s}^{-1}]$	29.1	28.8	122	120	384	387

Versuche, das intermediäre Diradikal **2** mit Kohlenmonoxid oder Ethylen abzufangen, blieben bis zu Abfängerkonzentrationen von ≈ 500 Torr erfolglos. Anders verlief die Reaktion mit 1,3-Butadien. Bei der Thermolyse von **7** werden jetzt neben den Umlagerungsprodukten **3** und **4** drei neue Produkte im Verhältnis 6:1:1 beobachtet, die aufgrund ihrer spektroskopischen Eigenschaften (s. exp. Teil) als die gesuchten Abfangprodukte **8**, **9** und **10** identifiziert wurden, wobei durch Blindversuche sichergestellt wurde, daß diese nicht einer sekundären Reaktion zwischen **3** bzw. **4** und 1,3-Butadien entstammen.

Die Geschwindigkeit der Umlagerung von **7** wird durch die Zugabe von 1,3-Butadien nicht beeinflusst, was sich ändert, ist nur die Produktpalette. Da die Abfangversuche

in Gegenwart eines sehr großen Butadienüberschusses ($[\text{Butadien}]/[7] > 100$) durchgeführt wurden, läßt sich der Reaktionsverlauf nach einem Zeitgesetz pseudo-erster Ordnung auswerten. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der konkurrierenden Prozesse ist damit durch Gl. (2) gegeben.

$$\frac{k_{\text{Mon}}}{k_{\text{But}}} = \frac{[\text{3}] + [\text{4}] \cdot [\text{Butadien}]}{[\text{8}] + [\text{9}] + [\text{10}]} \quad (2)$$

Mit dieser Beziehung wurden für 9 Temperaturen zwischen 45 und 83°C die in Tab. 2 zusammengestellten Geschwindigkeitsverhältnisse ermittelt, wobei jeder Wert sich auf mindestens 4–10 Messungen zwischen 10 und 90% Umsatz stützt. Die Temperaturabhängigkeit von $k_{\text{Mon}}/k_{\text{But}}$ läßt sich durch die „Arrhenius-Gleichung“ (3) ausdrücken, wobei die Fehlerangaben sich auf eine Vertrauensgrenze von 95% beziehen.

$$k_{\text{Mon}}/k_{\text{But}} = (7.4 \pm 8.9) \cdot 10^5 \exp[-((11.5 \pm 0.8) \text{ kcal})/RT] \text{ mol/l} \quad (3)$$

Damit ergibt sich der Unterschied in der Aktivierungsenergie der beiden konkurrierenden Prozesse zu 11.5 kcal/mol. Diese Größe stellt einen Mindestwert für die Tiefe der Energiedelle des Diradikals **2** dar.

Tab. 2. Temperaturabhängigkeit des Quotienten $k_{\text{Mon}}/k_{\text{But}}$

$T^\circ\text{C}$	45.43	55.55	55.72	60.38	60.43	69.28	69.40	69.40	82.96
$[\text{Butadien}]$ [mol/l] $\cdot 10^2$	1.30	1.38	0.40	2.59	1.02	2.55	1.95	1.15	2.54
$k_{\text{Mon}}/k_{\text{But}}$ [mol/l] $\cdot 10^2$	1.01	1.81	1.69	2.11	2.12	3.39	3.78	3.54	6.64

Naturgemäß werden die mit Hilfe von Konkurrenzexperimenten ermittelten Differenzen von Aktivierungsenergien sich dem gesuchten Wert für die Tiefe des Potentialtopfes des Diradikals um so mehr nähern, je kleiner die Aktivierungsschwelle der Vergleichsreaktion wird. Mit zunehmend reaktiveren Abfängern sollten wir uns daher sukzessiv dem eigentlichen Wert für die Energiemulde nähern.

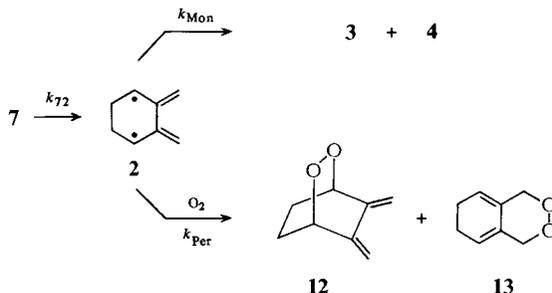
Unter diesem Aspekt haben wir uns für möglichst reaktive Abfänger für unser Diradikal interessiert. In der Chemie der freien Radikale zählt die Reaktion mit Sauerstoff mit zu den schnellsten Reaktionen, die wir kennen, und wir haben geprüft, ob dieses Reagenz auch für die Abfangreaktion des Diradikals **2** geeignet ist.

3. Abfangreaktionen mit Sauerstoff

Beim Erhitzen von **1** in mit Sauerstoff gesättigten Lösungen werden als die alleinigen Reaktionsprodukte die Peroxide **12** und **13** gebildet¹⁾. Es war daher nicht überraschend, daß auch bei der Gasphasenthermolyse von **7** in Gegenwart von Sauerstoff die gleichen Peroxide auftreten. Bedingt durch die hohe Reaktivität des Sauerstoffs ist dabei eine konkurrierende Bildung von Umlagerungsprodukten (**3**, **4**) und Peroxiden (**12**, **13**) nur dann zu beobachten, wenn die Thermolyse bei Sauerstoffkonzentrationen durchgeführt wird, die in der Größenordnung der Substratkonzentration liegen. Die Auswertung kann dann aber nicht mehr wie beim Butadien nach einem Zeitgesetz

pseudo-erster Ordnung erfolgen. Der Quotient aus den konkurrierenden Geschwindigkeitskonstanten ist jetzt gegeben durch Gl. (4).

$$\frac{k_{\text{Mon}}}{k_{\text{Per}}} = [\text{O}_2] \cdot \frac{d[3 + 4]}{d[12 + 13]} \quad (4)$$



Um $d[3 + 4]/d[12 + 13]$ zu ermitteln, wurde der Konzentrations-Zeit-Verlauf der Thermolyse von **7** in Gegenwart unterschiedlicher Sauerstoffkonzentrationen gemessen. Dabei zeigte sich, daß das Verhältnis von Umlagerungs- und Abfangprodukten aber nicht nur durch die Substrat- und die Sauerstoffkonzentration bestimmt wird, sondern auch vom jeweils herrschenden Gesamtdruck. Abb. 1a zeigt zwei repräsentative Beispiele, in denen bei sonst gleichen Bedingungen die Reaktion einmal in Gegenwart von 6.1, das andere Mal von 91.7 Torr Argon durchgeführt wurde.

Diese Druckabhängigkeit steht nicht im Einklang mit dem durch Gl. (4) beschriebenen kinetischen Schema. Dabei kann es sich nicht um das Resultat eines durch chemische Aktivierung hoch angeregten Diradikals handeln, dessen Lebensdauer zu kurz ist, um durch den Sauerstoff abgefangen zu werden. Wie oben erwähnt, werden bei der Thermolyse von **7** bei Drucken > 5 Torr die Umlagerungsprodukte **3** und **4** in einem vom Druck unabhängigen Verhältnis gebildet, womit der chemischen Aktivierung des Diradikals **2** sehr enge Grenzen gesetzt sind. Darüber hinaus hätte man dann bei den Abfangreaktionen mit Butadien analoge Effekte beobachten müssen. Eine naheliegende Erklärung für die beobachtete Druckabhängigkeit ist die Annahme, daß die konkurrierenden Prozesse keine gemeinsame Vorstufe haben, daß vielmehr die Umlagerungsprodukte sich vom Singulett-Diradikal **2a** ableiten, während die Bildung der Peroxide eine Reaktion mit dem Triplett-Diradikal **2b** ist. Berücksichtigt man, daß die Singulett \rightleftharpoons Triplett-Umwandlung nur in Gegenwart eines effektiven Stoßpartners (Q) schnell ist und daher als bimolekulare Reaktion behandelt werden kann, dann ergibt sich das Verhältnis von $d[3 + 4]/d[12 + 13]$ bei einem „steady state“ Ansatz zu

$$\frac{d[3 + 4]}{d[12 + 13]} = \frac{k_{\text{Mon}}}{k_{\text{ab}} \cdot [\text{Q}]} + \frac{k_{\text{Mon}}}{k_{\text{Per}}} \cdot \frac{k_{\text{ab}}}{k_{\text{ba}}} \cdot \frac{1}{[\text{O}_2]} \quad (5)$$

Nur wenn $k_{\text{ab}} \cdot [\text{Q}]$ hinreichend groß gegen k_{Mon} wird, geht Gl. (5) in Gl. (4) über. Anscheinend ist das bei 90 Torr Argon noch nicht gegeben. Unter diesen Bedingungen kommt es augenscheinlich nicht zur Ausbildung eines Singulett \rightleftharpoons Triplett-Gleichgewichtes.

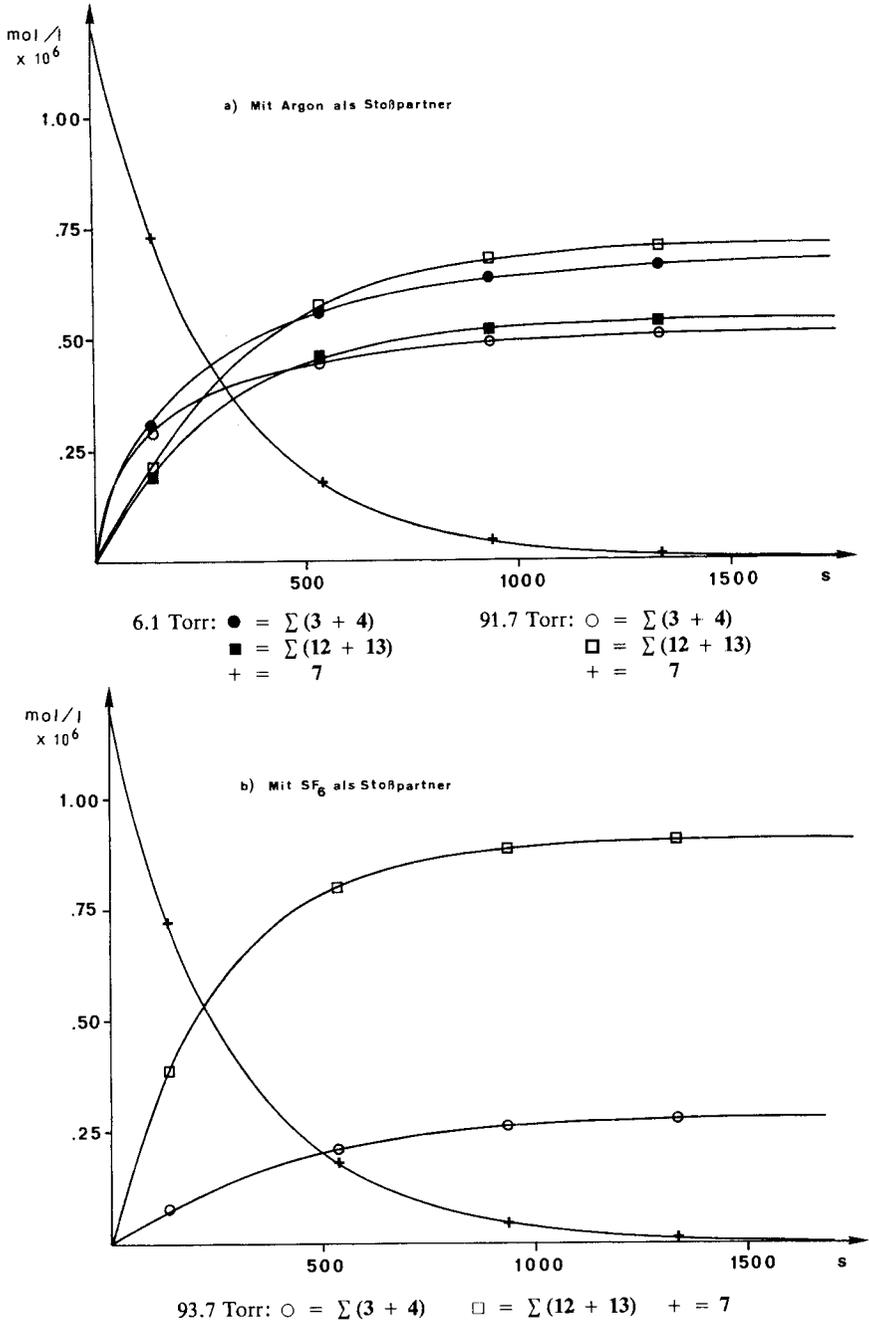


Abb. 1. Konzentrations-Zeit-Verlauf der Thermolyse von 7 in Gegenwart von Sauerstoff ($[O_2] = 9.5 \times 10^{-7}$ mol/l) bei $92.8^\circ C$ und unterschiedlichen Stoßpartnern und Drucken

Die Berechnung von N erfolgte durch Anpassung des nach Gl. (6) simulierten Konzentrations-Zeit-Verlaufs an die experimentell bestimmten Meßwerte, wobei für die Optimierung ein Simplex-Verfahren benutzt wurde⁷⁾. Da die exakte Bestimmung der Sauerstoff-Anfangskonzentration sich als schwierig erwies (Leckrate der Apparatur, Restsauerstoff im SF_6), wurde diese Größe in die Simplex-Optimierung mit einbezogen. Ein repräsentatives Beispiel einer solchen Anpassung ist in Tab. 3 wiedergegeben. Tab. 4 zeigt die für die einzelnen Temperaturen nach diesem Verfahren ermittelten Werte für N .

Die Temperaturabhängigkeit von N läßt sich durch die Gleichung (7) beschreiben, wobei die Fehlerangaben sich auf eine Vertrauensgrenze von 95% beziehen. Da **2a** und **2b** im Gleichgewicht vorliegen, gilt Gleichung (8)⁸⁾:

$$N = (1.9 \pm 3.0) \cdot 10^2 \exp[-((15.5 \pm 1.0) \text{ kcal})/RT] \text{ mol/l} \quad (7)$$

$$\ln N = \ln \frac{k_{\text{Mon}}}{k_{\text{Per}}} + \ln \frac{k_{\text{ba}}}{k_{\text{ab}}} = - \frac{\Delta E_{\text{a}} + \Delta H_{\text{ab}}}{RT} + \ln \frac{A_{\text{Mon}}}{A_{\text{Per}}} + \frac{\Delta S_{\text{ab}}}{R} \quad (8)$$

womit die aus Gl. (7) resultierende „Aktivierungsenergie“ von 15.5 kcal/mol als Summe aus der Differenz der Aktivierungsenergien der konkurrierenden Prozesse (E_{aMon} , E_{aPer}) und der Enthalpiedifferenz zwischen dem Singulett- und Triplettzustand des Diradikals **2** ausgewiesen ist. Macht man nun die begründete Annahme, daß die Aktivierungsenergie der Peroxidbildung des Triplett-Diradikals vernachlässigbar klein ist (< 1 kcal/mol)⁹⁾, dann entspricht die ermittelte Energiedifferenz von 15.5 kcal/mol direkt der Tiefe des Energietopfes, in der sich das Triplett-Diradikal **2b** befindet¹⁰⁾.

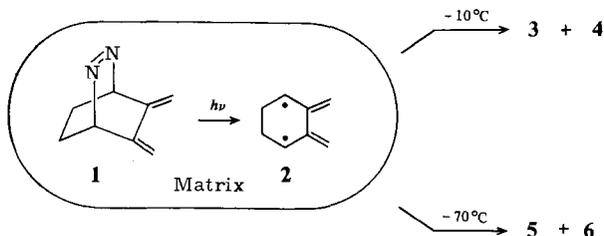
Die Reaktion von Triplett-Diradikalen mit Sauerstoff ist wiederholt in Lösung untersucht worden¹¹⁾. Die hier beobachteten Geschwindigkeitskonstanten bleiben um einen Faktor von 0.25 bis 0.5 hinter dem diffusionskontrollierten Grenzwert zurück, was mit Spin-statistischen Argumenten erklärt wird.

Über Abfangreaktionen von Diradikalen mit Sauerstoff in der Gasphase finden sich in der Literatur keine Angaben. Hier ist der Grenzwert für die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante durch die Stoßzahl gegeben. Für die Reaktion von Sauerstoff mit dem Diradikal **2** errechnet sich für 75 °C eine Lennard-Jones-Stoßzahl von $3.5 \cdot 10^{11}$ l/mol \cdot s¹²⁾. Da nur 1/9 aller Stöße produktiv sind¹⁴⁾, ergibt sich als maximale Geschwindigkeitskonstante für die Peroxidbildung $k_{\text{Per}} = 3.9 \cdot 10^{10}$ l/mol \cdot s. Unterstellt man wieder, daß die Sauerstoffreaktion eine zu vernachlässigend kleine Aktivierungsenergie besitzt, dann ist dieser Wert identisch mit dem A -Faktor der Reaktion, und man erhält aus den Gl. (7) und (8) für den A -Faktor der Umlagerungsreaktion **2a** \rightarrow **3** + **4**: $A_{\text{Mon}} = 2.2 \cdot 10^{13}$ s⁻¹¹⁵⁾. Dieser Wert entspricht den Erwartungen, die man für eine intramolekulare Reaktion dieses Typs stellt, und bestätigt, daß die Annahme einer durch die Stoßzahl kontrollierten Reaktion für die Peroxidbildung nicht unvernünftig ist, was impliziert, daß die Aktivierungsenergie dieses Prozesses in der Tat sehr klein sein muß.

Einen Hinweis auf die Energiedifferenz zwischen Singulett- (**2a**) und Triplett-Diradikal (**2b**) erhält man durch den Vergleich der Abfangreaktion des Sauerstoffs mit der des 1,3-Butadiens. Beim Butadien muß man davon ausgehen, daß im Gegensatz zum Sauerstoff die Adduktbildung mit dem Singulett-Diradikal **2a** erfolgt¹⁶⁾. Dann aber entspricht die Differenz der aus den beiden Konkurrenzexperimenten abgeleiteten

„Aktivierungsenergien“ von 15.5 bzw. 11.5 kcal/mol dem Energieunterschied zwischen den Übergangszuständen der Sauerstoff- bzw. der Butadien-Abfangreaktion. Macht man wieder die Annahme, daß die Peroxidbildung eine vernachlässigbar kleine Aktivierungsschwelle hat, dann bleibt für die Summe aus der Aktivierungsenergie der Butadien-Reaktion und dem Energieunterschied zwischen **2a** und **2b** ein Betrag von 4 kcal/mol. Das ist der obere Grenzwert für die Energiedifferenz zwischen dem Singulett- und Triplettzustand des Diradikals **2**. Berücksichtigt man, daß die Butadien-Abfangreaktion eine endliche Aktivierungsenergie besitzen dürfte¹⁶⁾, dann wird deutlich, daß **2a** und **2b** vergleichbare Bildungsenergien haben müssen. In Übereinstimmung hiermit stehen quantenmechanische Rechnungen, denen zufolge die Energiedifferenz zwischen **2a** und **2b** zu 2.5 kcal/mol¹⁷⁾ angegeben wurde.

Eine qualitative Überprüfung der ermittelten Energiedelle des Diradikals **2** haben wir mit Hilfe von Matrix-Versuchen vorgenommen¹⁸⁾. Hierzu wurde die Diazaverbindung **1** mit einem hundertfachen Adamantanüberschuß in Methylenchlorid gelöst, und nach Abziehen des Lösungsmittels wurden aus dem Rückstand mit Hilfe einer IR-Pressen dünne, transparente Pillen gefertigt¹⁹⁾. Diese Pillen wurden dann 20 min bei Raumtemperatur bzw. bei -10°C mit 350-nm-Licht (Rayonet-Reaktor) bestrahlt. Nach dem anschließenden Lösen in *n*-Hexan zeigte die HPLC-Analyse im wesentlichen nur die Bildung der Umlagerungsprodukte **3** und **4** an. Wird die Bestrahlung und das anschließende Auflösen der Adamantan-Matrix jedoch bei -70°C durchgeführt, dann werden als Hauptprodukte die Dimeren des Diradikals (**5**, **6**) beobachtet.



Augenscheinlich ist das Diradikal bei -70°C in der Matrix über längere Zeit existenzfähig, nicht jedoch bei -10°C . Hier erfolgt die intramolekulare Stabilisierung unter Bildung von **3** und **4**. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit der ermittelten Energiedelle des Diradikals von 16 kcal/mol.

Um zu erhärten, daß die Reaktion von Sauerstoff mit Singulett-Diradikalen in der Tat ein relativ langsamer Prozeß ist (s. auch Lit.²⁰⁾), haben wir die Geschwindigkeit der Reaktion von Sauerstoff mit *o*-Chinodimethan (**15**) gemessen, das, wie die Resonanzstruktur **15b** andeutet, einen gewissen Diradikalcharakter besitzen sollte. Wird **15** durch thermische Anregung von Benzocyclobuten (**14**) erzeugt, dann liegt es im Singulett-Zustand vor²²⁾. Wird diese Thermolyse in Gegenwart von Sauerstoff durchgeführt, dann kann das im Gleichgewicht mit **14** vorliegende *o*-Chinodimethan (**15**) als Peroxid **16**²³⁾ abgefangen werden. Wir haben die Geschwindigkeit dieser Reaktion im Temperaturbereich von $188 - 248^{\circ}\text{C}$ untersucht, wobei die Abnahme der Benzocyclobuten-Konzentration in Gegenwart eines großen Sauerstoffüberschusses verfolgt wurde. Mit Hilfe der bekannten kinetischen Daten für das Gleichgewicht $\mathbf{14} \rightleftharpoons \mathbf{15}$ ²⁾ wurden

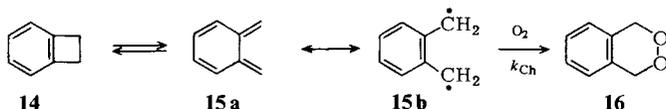
die in Tab. 5 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten k_{Ch} der Reaktion von **15** mit Sauerstoff ermittelt, wobei die Auswertung nach einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung erfolgte. Die Temperaturabhängigkeit der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten läßt sich befriedigend durch die Arrhenius-Gleichung (9) beschreiben,

$$k_{\text{Ch}} = (1.9 \pm 1.2) \cdot 10^7 \exp[-((11.3 \pm 0.6) \text{ kcal})/RT] \text{ l/mol} \cdot \text{s} \quad (9)$$

wobei die Fehlerangaben sich auf eine Vertrauensgrenze von 95% beziehen. Aus Gl. (9) ergeben sich die Aktivierungsparameter zu:

$$\Delta H_{\text{Ch}}^\ddagger (220^\circ\text{C}) = 9.3 \text{ kcal/mol}; \Delta S_{\text{Ch}}^\ddagger (220^\circ\text{C}) = -30.2 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$$

Die Bildung des Peroxids **16** ist in der Tat ein relativ langsamer Prozeß.



Tab. 5. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_{Ch} der Reaktion **15** \rightarrow **16**

$T^\circ\text{C}$	188.44	199.45	212.95	224.13	237.36	237.36	247.98
k [l/mol \cdot s]	88.4	111	154	201	280	273	357
$[\text{O}_2]$ [mol/l] $\cdot 10^3$	4.3	4.26	4.11	4.03	0.52	3.98	3.88

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

Experimenteller Teil

Kinetik: Die in Lit.²⁴⁾ beschriebene Apparatur wurde um eine Mischapparatur zur Einstellung der benötigten Substratgemische ergänzt. Diese bestand wahlweise aus einem 4- bzw. 50-l-Kolben, der über eine Glasleitung direkt mit dem Einlaßsystem des Kinetikofens verbunden war, und der mit den jeweils benötigten Gasen bzw. dem Substrat beschickt werden konnte. Die Druckmessung erfolgte mit einem Baratron (MKS 221 AHS-D-10 bzw. 220 AHS-D-1000). Die verwendeten Faltenbalgventile (Witeg, Wertheim) hatten eine Leckrate $< 10^{-5}$ Torr/s.

Substanzen: Das verwendete Butadien wurde durch mehrfaches Umkondensieren, Schwefelhexafluorid (Linde) durch langsames Durchströmen einer Oxisorb-Pratone (Messer-Griesheim) von Sauerstoffresten befreit.

Butadien-Abfangversuche: Die Produktanalyse erfolgte auf einer Carbowax 20 M Glaskapillarsäule (40 m) mit Retentionszeiten (RZ) für **7**, **3**, **4**, **8**, **9** und **10** von 220, 340, 170, 610, 630 und 820 s (Säulentemperatur: 7 min isotherm 60°C , dann aufgeheizt ($35^\circ/\text{min}$) auf 120°C). Wie Blindversuche gezeigt hatten, konnten die Umlagerungs- und Abfangprodukte, bedingt durch die niedrige Temperatur des Abnahmesystems (60°C), nicht fehlerfrei nebeneinander bestimmt werden. Die Analyse erfolgte daher in der Weise, daß gegen einen Standard (*p*-Xylol) einerseits die Abnahme von **7** (und damit k_{72}), andererseits die Bildung der Umlagerungsprodukte **3** und **4** (mit der Geschwindigkeitskonstante k_{Mon}) verfolgt wurde. Aus der Differenz von k_{72} und k_{Mon} wurde k_{But} ermittelt.

Sauerstoff-Abfangversuche

a) *Von 2*: Die Produktanalyse erfolgte auf einer Squalan K20 Glaskapillarsäule mit RZ für **7**, **3**, **4**, **12** und **13** von 220, 480, 125, 840, 940 s (Säulentemperatur: 8 min isotherm 60°C, dann aufgeheizt (35°/min) auf 100°C). Die Messungen wurden mit einer Anfangskonzentration an **7** von ca. $1 \cdot 10^{-6}$, an Sauerstoff von ca. $8 \cdot 10^{-7}$ und an Standard (*p*-Xylol) von $1 \cdot 10^{-6}$ mol/l durchgeführt, wobei die Konzentrationsermittlung durch Druckmessung (ideales Gasgesetz) erfolgte. Die Sauerstoffkonzentration wurde mit Hilfe synthetischer Luft eingestellt, deren genauer Sauerstoffgehalt gaschromatographisch gegen normale Luft als Standard bestimmt wurde. Im Hinblick auf die sehr unterschiedlichen Retentionszeiten von **7**, **3** und **4** einerseits und den Peroxiden **12** und **13** andererseits, erfolgte die analytische Auswertung der Messungen in der Weise, daß die Abnahme von **7** und die Bildung von **3** und **4** gegen Standard ermittelt und die Differenz als Peroxid betrachtet wurde.

b) *Von 15*: Die Produktanalyse erfolgte auf einer Squalan K20 Glaskapillarsäule mit RZ für **14** und **16** von 700 bzw. 900 s (Säulentemperatur: 12 min isotherm 40°C, dann aufgeheizt (35°/min) auf 100°C).

Butadienabfangprodukte: Die Lösung von 1.00 g (7.46 mmol) 5,6-Dimethylen-2,3-diazabicyclo[2.2.2]oct-2-en (**1**)¹¹ und 27 g (0.50 mol) 1,3-Butadien in 200 ml *n*-Hexan wurde nach Entgasen 2 h in einer Glasampulle auf 110°C erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand gaschromatographisch (20% QF1 auf Chromosorp P, 3 m, 1/4", 100 ml Helium/min, 120°C) aufgearbeitet, RZ 12, 14 und 20 min für **9**, **10** und **8**. Bei der gaschromatographischen Isolierung erwies sich **8** als extrem empfindlich und wurde zur eindeutigen Charakterisierung partiell aromatisiert. Das aus dem obigen Ansatz gewonnene Reaktionsgemisch aus **9**, **10** und **8** wurde nach Abziehen des Lösungsmittels in 150 ml Benzol gelöst, mit 2.0 g *p*-Chloranil (8.0 mmol) versetzt und 2 h unter Argon bestrahlt (Pyrex-Apparatur, Philips HPK 125 W). Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mehrfach mit *n*-Hexan gewaschen, wobei das überschüssige Chloranil weitgehend zurückblieb. Die Hexanlösung wurde dann gaschromatographisch (Bedingungen wie oben) aufgearbeitet. Neben **9**, **10** und Spuren von **8** wurde als Hauptprodukt (ca. 90%) 2-Ethenyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (RZ 25 min) erhalten.

8-Ethenylbicyclo[4.4.0]deca-1,5-dien (8): ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 5.8 (m, 1H, Ethenyl X-Teil), 5.5 (m, 2H), 4.9 (m, 2H, Ethenyl AB-Teil), 2.5–1.5 (m, 11H). – IR (Film): 3090, 3050, 3010, 2930, 2880, 2830, 1642, 1435, 990, 915, 805 cm⁻¹. – MS (70 eV): *m/e* = 160 (M⁺).

2-Ethenyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin: ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 7.1 (s, 4H), 5.95 (m, 1H, Ethenyl X-Teil), 5.1 (m, 2H, Ethenyl AB-Teil), 2.6–3.0 (m, 4H), 2.3–2.6 (m, 1H), 1.4–2.2 (m, 2H). – IR (Film): 3080, 3060, 3050, 3020, 3005, 2980, 2920, 2860, 2840, 1640, 1585, 1495, 1455, 1435, 995, 920, 745 cm⁻¹. – MS (70 eV): *m/e* = 158 (M⁺).

syn-5-Ethenyl-2,3-dimethylenbicyclo[2.2.2]octan (9): ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 5.7 (q, 1H, Ethenyl X-Teil), 5.3 (s, 1H), 5.2 (s, 1H), 4.85 (m, 2H, Ethenyl AB-Teil), 4.7 (s, 2H), 2.5–1.0 (m, 9H). Die Zuordnung als *syn*-Verbindung basiert auf den nicht äquivalenten Z-Protonen des Diensystems bei δ = 5.3 bzw. 5.2. Bei dem *anti*-Isomeren **10** geben diese Anlaß zu nur einem Signal bei δ = 5.2. – IR (Film): 3080, 3030, 2980, 2940, 2870, 1640, 1612, 1450, 1420, 990, 900, 880 cm⁻¹. – MS (70 eV): *m/e* = 160 (M⁺).

anti-5-Ethenyl-2,3-dimethylenbicyclo[2.2.2]octan (10): ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 5.85 (q, 1H, Ethenyl X-Teil), 5.2 (s, 2H), 4.9 (m, 2H, Ethenyl AB-Teil), 5.2 (s, 2H), 4.7 (s, 2H), 2.7–1.2 (m, 9H). – IR (Film): 3082, 3010, 2990, 2950, 2870, 1640, 1615, 1470, 1450, 990, 905, 880 cm⁻¹. – MS (70 eV): *m/e* = 160 (M⁺).

- ¹⁾ Als I. Mitteilung soll gelten: *W. Roth, M. Biermann, G. Erker, K. Jelich, G. Gerhartz und H. Görner*, Chem. Ber. **113**, 586 (1980).
- ²⁾ *W. R. Roth und B. P. Scholz*, Chem. Ber. **114**, 3741 (1981).
- ³⁾ *W. R. Roth und G. Erker*, Angew. Chem. **85**, 510 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 503 (1973).
- ⁴⁾ *C.-S. Chang und N. L. Bauld*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 7593 (1972).
- ⁵⁾ *W. R. Roth, M. Heiber und G. Erker*, Angew. Chem. **85**, 511 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 504 (1973).
- ⁶⁾ *R. F. Bader und J. I. Generosa*, Can. J. Chem. **43**, 1631 (1964); *D. C. Tardy und B. S. Rabinovitch*, Chem. Rev. **77**, 369 (1977).
- ⁷⁾ *St. N. Deming und St. L. Morgan*, Anal. Chem. **45**, 278A (1973).
- ⁸⁾
$$\ln \frac{k_{ba}}{k_{ab}} = - \frac{\Delta G_{ab}}{RT} = - \frac{\Delta H_{ab}}{RT} + \frac{\Delta S_{ab}}{R}$$
- ⁹⁾ *R. R. Baldwin, R. W. Walker und R. R. Walker*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 **76**, 825 (1980); *T. M. Lenhardt, C. E. McDade und K. D. Bayes*, J. Chem. Phys. **72**, 304 (1980).
- ¹⁰⁾ Eine Energiemulde wird korrekterweise durch eine Enthalpiedifferenz beschrieben, was bedingt, daß die Aktivierungsenergien durch Aktivierungsenthalpien zu ersetzen sind. Damit vergrößert sich die Tiefe des Energietopfes für das Diradikal auf $15.5 + RT = 16.2$ kcal/mol.
- ¹¹⁾ *R. D. Small jr. und J. C. Scaino*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 4512 (1978); *M. Gisin, E. Rommel, J. Wirz, M. N. Burnett und R. M. Pagni*, ebenda **101**, 2216 (1979).
- ¹²⁾ Die Berechnung der Stoßzahl erfolgte in Anlehnung an das in Lit.¹³⁾ beschriebene Verfahren.
- ¹³⁾ *J. Troe und W. Wieters*, J. Chem. Phys. **71**, 3932 (1979).
- ¹⁴⁾ Nur hierbei kommt es zur Bildung eines Singulett-Produktes. Bei allen anderen Stößen müßten Triplett- bzw. Quintett-Produkte gebildet werden, die im Hinblick auf ihre hohe Bildungsenthalpie unter den Reaktionsbedingungen nicht zugänglich sind.
- ¹⁵⁾ $\ln A_{\text{Mon}} = \ln 190 - \frac{\Delta S_{ab}}{R} + \ln A_{\text{Per}} = 5.2 + 1.1 + 24.4 = 30.7$ mit $\Delta S_{ab} = R \ln 1/3$.
- ¹⁶⁾ *K. Jelich*, Dissertation, Univ. Bochum 1980.
- ¹⁷⁾ *H. Kollmar*, persönliche Mitteilung (CI mit Einfachanregung, Spinpolarisation, minimale Basis).
- ¹⁸⁾ Für diese Experimente danken wir Herrn Dr. *K. Jelich*.
- ¹⁹⁾ *D. E. Wood und R. V. Lloyd*, J. Chem. Phys. **52**, 3840 (1970); *S. DiGregorio, M. B. Yim und D. E. Wood*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 8455 (1973); *M. B. Yim und D. E. Wood*, ebenda **98**, 2053 (1976); *G. L. Dismukes und J. E. Willard*, J. Phys. Chem. **80**, 1435 (1976).
- ²⁰⁾ Qualitativ wird das überzeugend durch die Abfangexperimente von *Wilson*²¹⁾ beschrieben.
- ²¹⁾ *R. M. Wilson und F. Geiser*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 2225 (1978).
- ²²⁾ *M. Bartmann*, Dissertation, Univ. Bochum 1980.
- ²³⁾ *M. Biermann*, Dissertation, Univ. Bochum 1978.
- ²⁴⁾ *W. Grimme, L. Schumachers, W. R. Roth und R. Breuckmann*, Chem. Ber. **114**, 3197 (1981).

[277/81]