

Verbotene Reaktionen. – [2 + 2]-Cycloreversion starrer Cyclobutane

William v. E. Doering^{*a}, Wolfgang R. Roth^{*b}, Rolf Breuckmann^b, Lutz Figge^b, Hans-Werner Lennartz^b, Wolf-Dieter Fessner^c und Horst Prinzbach^{*c}

Department of Chemistry, Harvard University^a,
Cambridge, Massachusetts 02138

Fakultät für Chemie der Universität Bochum^b,
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.^c,
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg i. Br.

Eingegangen am 2. Juni 1987

Die thermochemische Analyse von Cyclobutenderivaten, die keine wechselwirkungsfreien 1,4-Diradikale bilden können, liefert quantitative Evidenz für einen symmetrieverbotenen, konzertierten Mechanismus ihrer [2 + 2]-Cycloreversion mit antiaromatischem Übergangszustand.

In konzertierten Reaktionen manifestiert sich eine Orbital-symmetriekontrolle durch Stabilisierung oder Destabilisierung der jeweiligen Übergangszustände. Während der stabilisierende Effekt durch zahlreiche Beispiele belegt ist¹⁾, sind eindeutige Beispiele für verbotene Prozesse sehr viel seltener²⁾, und der destabilisierende Effekt ist größenordnungsmäßig kaum erfaßt. Der Grund hierfür liegt in der Natur verbotener Prozesse, da hier der konzertierte Reaktionsweg in der Regel durch energetisch günstigere, nicht konzertierte Reaktionskanäle unterlaufen werden kann. Verbotene Reaktionen wurden von den Vätern des Orbital-symmetriekonzepts daher als nicht realisierbar betrachtet: "those cycloadditions which do occur in cases prohibited by our selection rules for concerted reactions must proceed through multistep mechanisms"³⁾. Verbotene Cycloadditionen sind indes prinzipiell dann zu beobachten, wenn durch strukturelle Gegebenheiten (Woodwards Dämon) der nicht konzertierte Reaktionsweg massiv behindert wird.

Für die quantitative Beschreibung der im Übergangszustand pericyclischer Reaktionen wirksamen elektronischen Effekte liegt es nahe, in Analogie zu den Grundzuständen cyclisch konjugierter Polyene eine Übergangszustands-Resonanzenergie (energy of concert)^{4,5)} zu definieren. Diese Resonanzenergie ergibt sich dann durch Vergleich der Bildungsenthalpie des tatsächlich durchlaufenen Übergangszustands mit dem eines hypothetischen Modell-Übergangszustands, aufgebaut aus lokalisierten Zweizentrenbindungen.

Bei Cycloadditionen kommt das Diradikal des potentiell zweistufigen Reaktionsweges einem solchen idealen Referenzpunkt nahe. Bei dieser Wahl des Modells wird die Resonanzenergie der nicht konzertierten Reaktion im Idealfall – keine Aktivierungsenergie für die Reaktionen des Diradikals – gleich Null und wird damit zu einer unmittelbar anschaulichen Größe.

Forbidden Reactions. – [2 + 2] Cycloreversion of Rigid Cyclobutanes

Cyclobutane derivatives, severely restrained from generating non-interactive 1,4-diradicals, are examined thermochemically to provide quantitative evidence to support a forbidden-concerted, antiaromatic mechanism for their [2 + 2] cycloreversion.

Die Bildungsenthalpie des Diradikals [$\Delta H_f^0(D)$] kann aus der zugrundeliegenden Dihydroverbindung [$\Delta H_f^0(DH_2)$] durch Korrektur um die entsprechenden Bindungsdissoziationsenergien (BDE) abgeleitet werden:

$$\Delta H_f^0(D) = \Delta H_f^0(DH_2) + BDE(1) + BDE(2) - BDE(H_2)$$

Abschätzend können hierbei für die Dissoziationsenergien Standardwerte für 1°-, 2°- und 3°-C–H-Bindungen verwendet werden⁵⁾, wobei gegebenenfalls noch um Radikalstabilisierungsenergien (Allyl-, Pentadienyl-, etc.) zu korrigieren ist (s. Anhang 1).

Genauere Werte ergeben sich, wenn Kraftfeld-Rechnungen für die Berechnung der Bildungsenthalpien herangezogen werden. Wir haben hierzu ein modifiziertes MM2-Kraftfeld⁶⁾ verwendet, wobei für die Radikal-Kohlenstoffe in bezug auf die Torsions-, Winkeldeformations- und van-der-Waals-Energien die Parameter olefinischer Kohlenstoffe verwendet werden, während die Inkremente der Bindungsenergien mit Hilfe der in Tab. 8 angegebenen Referenzverbindungen parametrisiert wurden. Diese Werte sind Gegenstand einer anhaltenden Diskussion⁷⁾, und die hiermit abgeleiteten Radikalbildungsenthalpien sind daher mit einer entsprechenden Unsicherheit behaftet.













Im Sinne eines Übergangszustands-Modells haben wir für die Geometrie der Diradikale jene Konformation gewählt, die sich beim Bindungsbruch durch sterische Relaxation ergibt, unbeschadet, ob hierbei das globale Energieminimum des Diradikals erreicht wird oder nicht.

Für die Ermittlung der Resonanzenergie müssen sich die zu vergleichenden Bildungsenthalpien auf die gleiche Temperatur beziehen. Wir haben hierfür 298 °C gewählt. Für eine genaue Betrachtungsweise wäre es damit erforderlich, die exp. Aktivierungsenthalpien auf Standardbedingungen umzurechnen. Diese Korrektur ist jedoch nicht willkürlich vorzunehmen, da für die Berechnung der Cp-Werte des Über-

gangszustands eine Annahme über seine Geometrie erforderlich wird. Im Hinblick auf die nur sehr kleine Größe der Korrektur (die Frequenzsätze von Grund- und Übergangszustand unterscheiden sich im wesentlichen nur um die kritische Frequenz) haben wir auf diese Korrektur verzichtet.

Wie die Zusammenstellung in Tab. 1 zeigt, erlaubt eine solche Betrachtungsweise, wichtige Aspekte bei Cycloadditionen richtig zu beschreiben, z. B. wird verständlich, daß in der Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien mit Ethylen eine substantielle Übergangszustands-Resonanzenergie und folglich eine hohe Stereoselektivität auftritt¹⁵⁾, während in der analogen Reaktion des Cyclohexadiens die Resonanzenergie deutlich kleiner ist, was sich in einer entsprechend geringeren Selektivität der Reaktion manifestiert¹⁶⁾.

Tab. 1. Übergangszustands-Resonanzenergien (TS-RE) einiger Diels-Alder-Reaktionen in kcal/mol









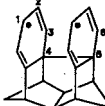












Edukte	$\frac{\Delta H^\ddagger(298^\circ\text{C})}{\Delta H_f^\circ(\text{TS})}$	Produkte	Diradikal-Modell	TS-RE ^{e)}
1 	$\frac{66.1^b)}{65.0}$			2 -5.7
$\Delta H_f^\circ: -1.1^c)$		41.4 ^{d)}	70.7	
3 	$\frac{42.4^a)}{62.8}$			4 -13.7
$\Delta H_f^\circ: 20.4^f)$		45.4 ^{e)}	76.5	
5 	$\frac{56.5^g)}{62.8}$			6 -5.1
$\Delta H_f^\circ: 6.3^h)$		37.9 ^{e)}	67.9	
7 	$\frac{31.7^i)}{64.2}$			8 -22.8
$\Delta H_f^\circ: 32.5^j)$		32.3 ^{e)}	87.0	

a) Vorzeichen im thermodynamischen Sinn definiert: stabilisierend (-), destabilisierend (+). - b) s. Lit.⁹⁾. - c) s. Lit.⁸⁾. - d) *s-cis*-Butadien: $\Delta H_f^\circ = 28.6-29.2$ kcal/mol¹⁰⁾; Ethylen: $\Delta H_f^\circ = 12.45$ kcal/mol^{e)}. - e) s. Lit.¹¹⁾. - f) -12.4 [$\Delta H_f^\circ(32)$]²⁷⁾ + 32.8 (ΔH_{H} : $3 \rightarrow 32$) (s. Tab. 14) = 20.4 kcal/mol; Lit.: $21.4^{30)}$; $15.12^{27)}$ kcal/mol. - g) s. Lit.¹²⁾. - h) s. Lit.¹³⁾. - i) s. Lit.¹⁴⁾.

Für die zweistufige [2+2]-Cycloreversion des Cyclobutans (9) sollte eine analoge Analyse eine Resonanzenergie von Null ergeben. Wie Tab. 2 zeigt, ist das in der Tat annähernd der Fall. Unser Diradikal-Modell besitzt in seiner spannungsfreien *gauche*-Konformation eine Bildungsenthalpie, die 1.0 kcal/mol unter der des Übergangszustands der Cycloreversion liegt.

Wenngleich dieser Wert sicher innerhalb der Fehlerbreite der Methode mit Null identisch ist, ist diese Barriere wiederholt Gegenstand theoretischer Analysen gewesen, deren Ergebnisse jedoch widersprüchlich sind¹⁷⁾.

Tab. 2. Übergangszustands-Resonanzenergien (TS-RE) einiger [2+2]-Cycloreversionen in kcal/mol

Edukt	$\frac{\Delta H^\ddagger(298^\circ\text{C})}{\Delta H_f^\circ(\text{TS})}$	Produkt	Diradikal-Modell	TS-RE ^{e)}
9 	$\frac{62.0^b)}{68.8}$	2 		10 +1.0
$\Delta H_f^\circ: 6.8^c)$		25.0 ^{e)}	67.8	
11 	$\frac{23.9^d)}{109.6}$	2 		13 +2.9
$\Delta H_f^\circ: 85.7^d)$		39.6 ^{e)}	106.7	
14 	$\frac{38.2^a)}{150.5}$	15 		16 +7.8
$\Delta H_f^\circ: 112.3^d)$		65.1 ^{f)}	142.7	
17 	$\frac{43.0^g)}{191.9}$	18 		19 +12.4
$\Delta H_f^\circ: 148.9^g)$		118.0 ^{g)}	179.5	
20 	$\frac{35.3^h)}{115.7}$	21 		22 +5.9
$\Delta H_f^\circ: 80.4^h)$		58.4 ⁱ⁾	109.8	
23 	$\frac{40.8^j)}{90.8}$	2 		25 +5.3
$\Delta H_f^\circ: 50.0^j)$		66.0 ^{e)}	85.5	
26 	$\frac{41.3^k)}{96.6}$	2 		27 +10.7
$\Delta H_f^\circ: 55.3^k)$		66.0 ^{e)}	85.9	

a) Vorzeichen im thermodynamischen Sinn definiert: stabilisierend (-), destabilisierend (+). - b) s. Lit.²⁴⁾. - c) s. Lit.⁸⁾. - d) s. Lit.^{19a)}. - e) Diese Arbeit. - f) Kraftfeld-Wert (MM2). - g) s. Lit.²⁵⁾. - h) 58.4 [$\Delta H_f^\circ(21)$]ⁱ⁾ + 22.0 (ΔH_{H} : $20 \rightarrow 21$)^{26b)} = 80.4 kcal/mol; Lit.: $79.5^{30)}$; $60.54^{27)}$ kcal/mol. - i) -12.4 [$\Delta H_f^\circ(32)$]²⁷⁾ + 70.8 (ΔH_{H} : $21 \rightarrow 32$)^{e)} = 58.4 kcal/mol; Lit.: $57.4^{30)}$; $50.59^{27)}$ kcal/mol. - j) 50.5 [$\Delta H_f^\circ(23)$]^{e)} kcal/mol¹³⁾; -6.5 [$\Delta H_f^\circ(30)$]¹⁾ + 56.9 (ΔH_{H} : $23 \rightarrow 30$)^{e)} = 50.4 kcal/mol. - k) 55.3 [$\Delta H_f^\circ(26)$]^{e)} kcal/mol¹³⁾; 1.7 [$\Delta H_f^\circ(31)$]¹⁾ + 54.2 (ΔH_{H} : $26 \rightarrow 31$)^{e)} = 55.9 kcal/mol.

Eine kleine Barriere ergibt sich auch für die unter sehr viel mildereren Reaktionsbedingungen verlaufende [2+2]-Cycloreversion der von Schröder¹⁸⁾ beschriebenen und von Grimme^{19a)} sowie Oth^{19b)} kinetisch analysierten Spaltung des Benzoldimeren 11. Auch hier ist die Bildungsenthalpie des Übergangszustands größer als die des Diradikals 13 in seiner spannungsfreien *gauche*-Konformation (s. Tab. 2), wobei die resultierende Differenz jedoch auch hier innerhalb der Fehlerbreite der Methode [Stabilisierungsenergie des Cyclohexadienylradikals ± 5 kcal/mol (s. Tab. 10)] liegt.

Wie ändert sich nun diese Barriere der [2 + 2]-Cycloreversion, wenn sterische Zwänge die Bildung wechselwirkungsfreier 1,4-Diradikale verhindern, wenn eine direkte (through space) Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen auf der Diradikalstufe erzwungen wird. Eine solche Situation liegt bei den „Birdcage“-Kohlenwasserstoffen²⁰⁾ vor, von denen der Grundkörper allerdings im Hinblick auf seine extrem hohe Thermolysetemperatur (500–650°C)²¹⁾ für eine kinetische Analyse weniger geeignet ist.

Bessere Voraussetzungen sollte die Cycloreversion des *syn-o,o*-„Benzodimeren“ **14** in die „face-to-face“-Dibenzo-Verbindung **15**²²⁾ bieten. Die Halbkäfigstruktur von **16** verhindert hier eine Verdrillung in größerem Ausmaß und damit ein Auseinanderdriften der Radikalzentren. Diese Aussage stützt sich einerseits auf die Röntgenstruktur von **15**, mit einem Bindungsabstand der relevanten Doppelbindungen von 3.04 Å²³⁾, sowie auf Kraftfeldrechnungen, die für **16** einen Abstand zwischen den Radikalzentren von nur 2.5 Å erwarten lassen.

Die Kinetik der Umlagerung **14**→**15** wurde in *cis*-Decalin-Lösungen bei 7 Temperaturen zwischen 177–235°C verfolgt. Die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung sind in Tab. 3 aufgelistet. Ihre Temperaturabhängigkeit läßt sich durch die Arrheniusgleichung

$$k = (1.18 \pm 0.24) \times 10^{14} \exp\{-[(38.8 \pm 0.2) \text{ kcal}]/RT\} [\text{s}^{-1}]$$

beschreiben, wobei die Fehlerangaben sich auf eine Vertrauensgrenze von 95% beziehen. Die hieraus abgeleiteten Aktivierungsparameter lauten:

$$\begin{aligned} \Delta H^* (206^\circ\text{C}) &= 37.80 \text{ kcal/mol;} \\ \Delta S^* (206^\circ\text{C}) &= 2.9 \text{ cal/(Grad} \times \text{mol)} \end{aligned}$$

Tab. 3. Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung **14**→**15**

<i>T</i> [°C]	177.3	187.1	196.7	206.5	215.8	225.5	234.9
<i>k</i> × 10 ⁵ [s ⁻¹]	1.838	4.719	11.18	26.18	56.43	121.9	250.5

Die Summe aus der für die Umlagerung **14**→**15** erwarteten Reaktionsenthalpie ($\Delta\Delta H = -47$ kcal/mol) und seiner Aktivierungsenthalpie ($\Delta H^* = 37.8$ kcal/mol) liefert eine Überschussenergie (85 kcal/mol), die ausreicht, den Triplettzustand des Benzols zu populieren²⁸⁾. Es konnte für die Reaktion jedoch keine Chemilumineszenz (weder direkt noch durch Fluoreszenz von zugesetztem 9,10-Dibromanthracen) beobachtet werden.

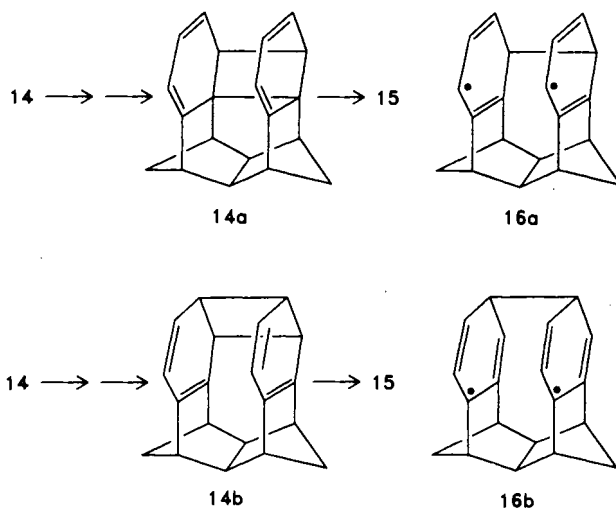
Trotz der noch stärker negativen Reaktionsenthalpie ($\Delta\Delta H = -1.1$ kcal/mol; s. Tab. 2) übersteigt die Aktivierungsenthalpie der Spaltung von **14** die des Benzoldimeren **11** um 14.3 kcal/mol. Ein Wechsel im Mechanismus der Reaktion ist offenkundig. Bei der Spaltung der Käfigverbindung ist augenscheinlich der Übergangszustand der verbotenen [2 + 2]-Cycloreversion realisiert.

Die Differenz der Aktivierungsenthalpien kann jedoch nicht unmittelbar mit der Resonanzenergie für die Umlagerung **14**→**15** gleichgesetzt werden. Im Sinne unserer De-

finition der Resonanzenergie müssen wir berücksichtigen, daß auf der Stufe des als Modell dienenden Diradikals die in den beiden Reaktionen freigesetzte Ringspannung sehr verschieden ist. Beim Benzoldimeren **11** ist diese hier bereits vollständig abgebaut, bei der Spaltung von **14** aber ist die Differenz der Spannungsenergie zwischen Edukt und Produkt erst zu ca. 50% frei geworden, womit die Resonanzenergie des Übergangszustands auf 7.8 kcal/mol (s. Tab. 2) schrumpft.

Das als Bezugspunkt für die Berechnung der Resonanzenergie gewählte Diradikal **16** stellt kein Minimum auf der Reaktionskoordinate dar. Die Geometrie des Moleküls bedingt, daß auf der Stufe dieses Diradikals eine endliche bindende Wechselwirkung zwischen den ungepaarten Elektronen bestehen bleibt, so daß diesem Punkt keine besondere Signifikanz für das reale Reaktionsgeschehen zukommt. Unser Bezugspunkt ist nur im Rahmen unseres Modells – mit aus lokalisierten Zweizentrenbindungen aufgebauten Molekülen – eindeutig definiert. Nur bei Ignorierung elektronischer Wechselwirkungen, wie sie Kraftfeldrechnungen eigen ist, wird dieser Punkt zu einem Minimum und gewinnt damit eine anschauliche Bedeutung.

Auch wenn bei der Umlagerung **14**→**15** keine Isomeren beobachtet werden, kann die intermediäre Bildung der Cope-Produkte **14a** bzw. **14b** [$\Delta H_f^\ddagger = 129.2$ bzw. 131.6 kcal/mol (mod. MM2)] nicht ausgeschlossen werden. Mit **16a** und **16b** [$\Delta H_f^\ddagger = 150.4$ bzw. 150.3 kcal/mol (s. Tab. 11)] als den zugehörigen Referenzpunkten ergäben sich dann Übergangszustands-Resonanzenergien von +0.1 bzw. +0.2 kcal/mol.



Die [2 + 2]-Cycloreversion **14**→**15** ist nur annähernd eine „ideal verbotene“ Reaktion. Auch in **16** besitzt das System noch gewisse, wenn auch stark eingeschränkte Möglichkeiten, den Übergangszustand maximalen Symmetrieverbots^{17b)} zu vermeiden. Eine über die Halbkäfigstruktur von **16** hinausgehende sterische Restriktion liegt in dem 1,4-Diyl des hypothetischen Intermediats **19** der [2 + 2]-Cycloreversion des Cubans (**17**) vor, und man sollte erwarten, daß der antiaromatische Charakter dieser Reaktion beson-

ders groß ist. Wie die kürzlich ermittelten Aktivierungsparameter zeigen²⁵⁾, liegt die Übergangszustands-Resonanzenergie dieser Reaktion in der Tat mit 12.4 kcal/mol (s. Tab. 2) deutlich über dem der Reaktion 14 → 15.

Sterisch fixierte, jedoch gegeneinander abgewinkelte 1,4-Diyle liegen im hypothetischen Diradikal 22 der Quadricyclan (20) → Norbornadien (21)-Umlagerung vor. Im Hinblick auf die Diskrepanz der Aktivierungsparameter dieser Reaktion in der Literatur ($E_a = 33.51$ kcal/mol, $\log A = 12.81$ s⁻¹^{26a)}; $E_a = 38.3$ kcal/mol, $\log A = 15.0$ s⁻¹^{26b)}) haben wir die Gasphasenthermolysen 20 → 21 erneut untersucht²⁹⁾. Die Kinetik wurde zwischen 163–223 °C verfolgt. Die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung sind in Tab. 4 aufgelistet. Ihre Temperaturabhängigkeit läßt sich durch die Arrhenius-Gleichung

$$k = (7.32 \pm 2.1) \times 10^{13} \exp\{-[(35.93 \pm 0.26) \text{ kcal}]/RT\} [\text{s}^{-1}]$$

beschreiben (Fehlerangaben: 95% Vertrauensgrenze). Die hieraus abgeleiteten Aktivierungsparameter lauten:

$$\Delta H^\ddagger(192^\circ\text{C}) = 35.00 \text{ kcal/mol};$$

$$\Delta S^\ddagger(192^\circ\text{C}) = 2.03 \text{ kcal}/(\text{Grad} \times \text{mol})$$

Tab. 4. Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung 20 → 21

T [°C]	163.1	173.3	182.5	192.4	202.5	212.4	223.1
$k \times 10^4$ [s ⁻¹]	0.746	1.870	4.236	9.879	22.49	49.67	110.9

Auch bezüglich der Bildungsenthalpie von 20 und 21 bestehen Unstimmigkeiten in der Literatur³⁰⁾. Wir haben deswegen erneut die Hydrierwärmern von Norbornadien (21) und Norbornen (3) ermittelt und hieraus die Bildungsenthalpien von 20 und 21 abgeleitet (s. Tab. 14 und 2).

Die resultierende experimentelle Bildungsenthalpie für den Übergangszustand der Umlagerung 20 → 21 liegt deutlich über dem des hypothetischen intermediären Diradikals 22. Augenscheinlich besteht auch für dieses Diradikal noch eine beträchtliche Wechselwirkung zwischen den ungepaarten Elektronen, die zu der Destabilisierung von 5.9 kcal/mol Anlaß gibt (s. Tab. 2)³¹⁾.

Eine starre Molekülstruktur scheint jedoch keine unerläßliche Voraussetzung für das Auftreten positiver Übergangszustands-Resonanzenergien zu sein, wie die [2 + 2]-Cycloreversionen der Cyclopentadien-Dimeren 23 und 26 zeigen. Während das anti-Isomere 23³⁴⁾ bereits bei 200 °C zerfällt, benötigt die sterisch gespanntere syn-Verbindung 26³⁵⁾ Temperaturen von 230 °C. Wie früher bereits gezeigt wurde³⁶⁾, führt die Thermolyse des anti-Isomeren 23 in konkurrierenden Prozessen zum 1,3-Cyclopentadien (24) und endo-Dicyclopentadien (28), das unter den Reaktionsbedingungen zu 24 zerfällt. Wir haben diese Reaktion erneut kinetisch in der Gasphase untersucht und die Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung von 24 und 28 durch Anpassung (Simplex-Optimierung³⁷⁾) des nach Schema 1 simulierten Reaktionsverlaufs an die experimentellen Konzentrations-Zeit-Kurven ermittelt. Für die sekundäre Umlagerung 28 → 24 haben wir hierbei unabhängig ermittelte Geschwindigkeitskonstanten³⁶⁾ verwendet. In Tab. 5 sind

die nach dieser Methode ermittelten Werte für $k_{23,24}$ und $k_{23,28}$ aufgelistet, wobei die angegebenen Fehler sich auf die Signifikanz der Analysenmethode beziehen³⁸⁾.

Die Temperaturabhängigkeit der in Tab. 5 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten lassen sich durch die Arrhenius-Gleichungen

$$k_{23,24} = (5.98 \pm 5.84) \times 10^{14} \exp\{-[(41.49 \pm 0.90) \text{ kcal}]/RT\} [\text{s}^{-1}]$$

$$k_{23,28} = (6.21 \pm 0.41) \times 10^{13} \exp\{-[(37.55 \pm 0.06) \text{ kcal}]/RT\} [\text{s}^{-1}]$$

beschreiben (Fehlerangaben: 95% Vertrauensgrenze). Die hieraus abgeleiteten Aktivierungsparameter lauten:

$$\Delta H_{23,24}^\ddagger(200^\circ\text{C}) = 40.55 \text{ kcal/mol};$$

$$\Delta S_{23,24}^\ddagger(200^\circ\text{C}) = 6.17 \text{ cal}/(\text{Grad} \times \text{mol})$$

$$\Delta H_{23,28}^\ddagger(200^\circ\text{C}) = 36.60 \text{ kcal/mol};$$

$$\Delta S_{23,28}^\ddagger(200^\circ\text{C}) = 1.67 \text{ cal}/(\text{Grad} \times \text{mol})$$

Tab. 5. Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung 23 → 24 + 28

T [°C]	171.3	180.9	190.7	200.3	211.2	221.1	230.5
$k_{23,24} \times 10^5$ [s ⁻¹]	0.246	0.621	1.649	4.223	12.21	26.11	58.91
	±0.013	0.025	0.093	0.259	0.438	0.342	1.86
$k_{23,28} \times 10^5$ [s ⁻¹]	0.215	0.525	1.263	2.911	7.111	15.47	31.47
	±0.001	0.002	0.009	0.026	0.043	0.034	0.180

Die Thermolyse von 26 führt zu den analogen Produkten 24 und 29, wobei 29 ebenfalls unter den Reaktionsbedingungen zu 24 fragmentiert. Die in Analogie zu 23 durchgeführte kinetische Analyse ergab die in Tab. 6 aufgelisteten Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung, deren Temperaturabhängigkeit sich durch die Arrheniusgleichungen

$$k_{26,24} = (3.70 \pm 1.45) \times 10^{14} \exp\{-[(41.90 \pm 0.38) \text{ kcal}]/RT\} [\text{s}^{-1}]$$

$$k_{26,29} = (7.70 \pm 0.57) \times 10^{13} \exp\{-[(39.03 \pm 0.07) \text{ kcal}]/RT\} [\text{s}^{-1}]$$

beschreiben läßt (Fehlerangabe: 95% Vertrauensgrenze). Die hieraus abgeleiteten Aktivierungsparameter ergeben sich zu:

$$\Delta H_{26,24}^\ddagger(224^\circ\text{C}) = 40.92 \text{ kcal/mol};$$

$$\Delta S_{26,24}^\ddagger(224^\circ\text{C}) = 5.12 \text{ cal}/(\text{Grad} \times \text{mol})$$

$$\Delta H_{26,29}^\ddagger(224^\circ\text{C}) = 38.04 \text{ kcal/mol};$$

$$\Delta S_{26,29}^\ddagger(224^\circ\text{C}) = 1.99 \text{ cal}/(\text{Grad} \times \text{mol})$$

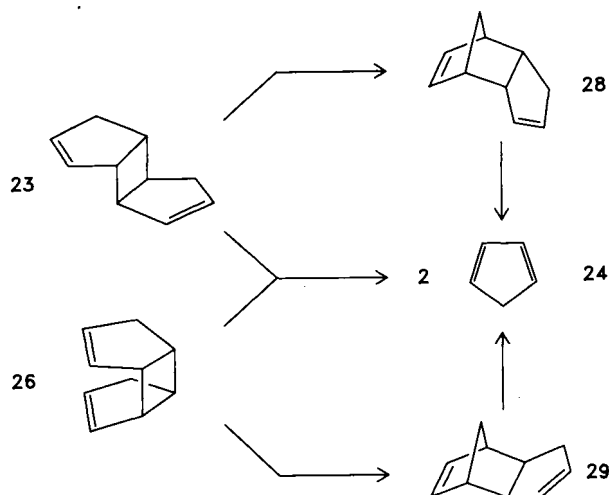
Tab. 6. Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung 26 → 24 + 29

T [°C]	190.2	200.1	210.4	219.3	240.5	250.2	260.1
$k_{26,24} \times 10^5$ [s ⁻¹]	0.652	1.606	4.230	9.221	54.18	118.2	249.5
	±0.042	0.103	0.248	0.369	0.759	1.85	3.13
$k_{26,29} \times 10^4$ [s ⁻¹]	0.298	0.727	1.754	3.681	19.03	38.77	77.09
	±0.005	0.011	0.026	0.039	0.093	0.19	0.32

Da experimentelle Bildungsenthalpien für die Cyclopentadien-Dimeren 23 und 26 nicht zur Verfügung stehen, wurden diese Werte durch Kraftfeld-Rechnungen (MM2) ermittelt. Zur Absicherung dieser Ergebnisse haben wir die Hydrierwärmern von 23 und 26 gemessen (s. Tab. 14) und über die ebenfalls mit Hilfe von Kraftfeld-Rechnungen (MM2) berechneten Bildungsenthalpien der Reduktionsprodukte 30 und 31 jeweils einen zweiten Wert für die Bil-

dungsenthalpie von **23** und **26** abgeleitet, die innerhalb der Fehlergrenzen der Methode mit den direkt berechneten Werten übereinstimmen (s. Tab. 2), wobei der Wert von **26** allerdings auf einer Einzelmessung beruht.

Schema 1



Die resultierenden Resonanzenergien für die [2 + 2]-Cycloreversionen der *anti*- und *syn*-Verbindungen **23** bzw. **26** unterscheiden sich um 5.4 kcal/mol (s. Tab. 2), wobei erwartungsgemäß der Zerfall von **23** den kleineren Wert besitzt. Wie beim Cyclobutan (**9**) oder dem Benzoldimeren **11** kann hier im Primärschritt der Spaltung ein Diradikal **25** erreicht werden, in dem es zu keiner nennenswerten direkten Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen kommt. Es ist daher nicht überraschend, wenn hier eine nur kleine Übergangszustands-Resonanzenergie gefunden wird (s. Tab. 2).

Die Situation ist beim Zerfall des *syn*-Isomeren **26** signifikant verschieden. Das Diradikal **27** kann eine Wechselwirkung zwischen den beiden Allyltriaden nicht vermeiden. Der Weg zur wechselwirkungsfreien *anti*-Konformation kommt dem antiaromatischen Übergangszustand der suprafacialen [1,3]-sigmatropen Verschiebung nahe. Dies macht die dominierende Bildung des *exo*-Produktes **29** verständlich. Beide Reaktionen, die [1,3]-sigmatrope Umlagerung **26** → **29** sowie die [2 + 2]-Cycloreversion **26** → **27** haben Übergangszustände, die gegenüber dem diradikalischen Referenzpunkt **27** deutlich destabilisiert sind (5.3 bzw. 10.7 kcal/mol).

In den in Tab. 2 aufgelisteten Beispielen wird der „ideal verbotene“ Prozeß einer [2 + 2]-Cycloreversion nur approximiert. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, das maximale Ausmaß des zu erwartenden Symmetrieverbots zu berechnen. Salem³⁹⁾ gibt hierfür einen Wert von 84 kcal/mol an, während neuere Untersuchungen^{17b)} sehr viel kleinere Werte (26 kcal/mol) erwarten lassen.

Wie die Ergebnisse der Tab. 1 und 2 zeigen, führt unsere Analyse zu qualitativ richtigen Aussagen: die symmetrieeerlaubten Prozesse zeigen negative, die verbotenen positive und die nicht konzertierten Reaktionen besitzen Übergangszustands-Resonanzenergien nahe Null. Dieses scheinbar

konsistente Bild sollte aber nicht darüber hinweg täuschen, daß unsere Analyse unter einem Vorbehalt steht, daß nämlich die Reaktionen der Diradikale (Rekombinationen, Fragmentierungen) ohne nennenswerte Aktivierungsenergien ablaufen. Diese Annahme war von dem Verhalten der freien Radikale abgeleitet worden, die in der Tat stoßkontrolliert rekombinieren⁴⁰⁾. Wie aber bereits die Resonanzenergien der Cycloreversionen von **9**, **11** und **23** erkennen lassen, ist diese Annahme nur begrenzt richtig. Die zunehmende Anzahl Matrix-isolierter Diradikale demonstriert, daß Diradikale echte Intermediate sein können, für die in einigen Fällen (s. Tab. 7) substantielle Rekombinations-Enthalpien gemessen wurden. Die mit Hilfe des Diradikal-Modells berechneten Resonanzenergien besitzen daher eine Signifikanz nur in bezug auf ihre relative Größe und auch hier nur beim Vergleich verwandter Reaktionen. Die Verwendung dieses unzulänglichen Modells ist nur gerechtfertigt vor dem Hintergrund, daß Übergangszustände mit den derzeit zur Verfügung stehenden Kraftfeldern nicht adäquat berechnet werden können, und daß die Molekülgröße die Verwendung quantenmechanischer Methoden verbietet.

Tab. 7. Rekombinations-Enthalpie einiger Diradikale in kcal/mol

Substrat	Produkt	ΔH^*	Lit.
		25	41)
		16	42)
		16	43)
		9	44)
		9	45)

Anhang 1: Bildungsenthalpien von Diradikalen

Nur für wenige Radikale sind experimentelle Bildungsenthalpien bekannt, die zudem kontrovers diskutiert werden⁷⁾. Als Grundlage der Kraftfeld-Parametrisierung haben wir für die 1°-, 2°-, und 3°-Radikale die von Doering empfohlenen Werte verwendet (s. Tab. 8). Für das Allylradikal wurde der Mittelwert (39.9 kcal/mol) aus den in neuerer Zeit bestimmten Bildungsenthalpien (s. Tab. 9) zugrunde gelegt, was einer Allylstabilisierungsenergie (ASE) von 13.5 kcal/mol entspricht. Für das Pentadienylsystem sind die Stabilisierungsenergien (PSE) für cyclische und offenkettige Diene sehr unterschiedlich (s. Tab. 10). Aufgrund der von Golden⁴⁶⁾ für das Cyclohexadienylradikal empfohlenen Bildungsenthalpien von 47 ± 5 kcal/mol ergibt sich ausgehend vom 1,4-Dien eine Stabilisierungsenergie von 23.4 kcal/mol.

In Tab. 11 haben wir die Bildungsenthalpien der in dieser Arbeit als Modell verwendeten Diradikale (D) zusammengestellt, wobei wir den über ihre Dihydroverbindungen (DH₂) abgeleiteten Werten die entsprechenden Kraftfeld-

Tab. 8. Bildungsenthalpien einiger Kohlenstoffradikale in kcal/mol

Substrat	$\dot{\text{C}}\text{H}_3$	$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$	$\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$
$\Delta H_f^\circ(\text{g})$	34.8	28.3	20.0	10.3
Lit.	5)	5)	5)	5)

Substrat			
$\Delta H_f^\circ(\text{g})$	39.9	55.6	47.0
Lit.	s. Tab. 9	47)	46)

Tab. 9. Bildungsenthalpien des Allylradikals in kcal/mol

$\Delta H_f^\circ(\text{g})$	39.1	39.4	38.4	39.3	41.7	40.9 ^{a)}	40.5 ^{a)}
Lit.	40)	48)	49)	50)	7)	47)	51)

^{a)} Abgeleitet auf der Grundlage einer C–H-Dissoziationsenergie des Propanes von 100.6 kcal/mol⁵⁾. Bezüglich der Umrechnung von Allylresonanzenergie in Allylstabilisierungsenergie siehe Anhang 2.

Tab. 10. Bildungsenthalpien von Pentadienylradikalen in kcal/mol

Substrat			
$\Delta H_f^\circ(\text{exp})^{\text{a)}$	49 ± 3	57 ± 1.5	47 ± 5
PSE (1,4-Dien)	21.1		23.4 ^{b)}
PSE (1,3-Dien)	17.6	19.7	

^{a)} Lit.⁴⁶⁾. — ^{b)} ΔH_f° (1,4-Cyclohexadien) aus der Bildungsenthalpie des 1,3-Diens und dem Unterschied der Hydrierwärmern von 1,3- und 1,4-Dien abgeleitet¹⁴⁾.

Tab. 11. Bildungsenthalpien der als Modell verwendeten Diradikale in kcal/mol

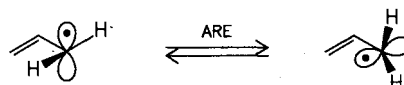
Subst.	ΔH_f° (DH ₂) ^{a)}	ΔH_f° (D) ^{b)}	ΔH_f° (D) ^{c)}	Torsionswinkel			[°C]
				1-2-3-4	2-3-4-5	3-4-5-6	
2	-12.51 ^{d)}	71.0	70.7	0.2	-104.0	61.8	585
4	-3.11 ^{d)}	76.7	76.5	2.6	-102.9	60.1	373
6	-11.84 ^{d)}	68.0	67.9	-0.2	-102.9	55.9	317
8	14.94 ^{d)}	86.2	87.0	-0.8	-120.7	59.8	122
10	-29.65 ^{d)}	67.4	67.8	-62.9			455
13	63.73 ^{d)}	106.5	106.7	179.9	110.5	3.0	50
16	99.16	142.0	142.7	-6.5	-95.6	-0.2	206
16a	112.05	154.1	150.4	16.5	86.6	-0.4	
16b	98.61 ^{e)}	148.2	150.3	16.2	85.1	-0.2	
19	84.71	174.3	179.5	-113.6			245
22	20.2 ³⁾	109.8	109.8	-28.5	100.0		192
25	23.66 ³⁾	86.3	85.5	178.0			200
27	22.76 ³⁾	85.3	85.9	63.2			224
33	14.84	100.24	101.7	84.9			150

^{a)} Kraftfeld-Werte, sofern nicht anders angegeben. — ^{b)} Berechnet aus den Bildungsenthalpien der entsprechenden Dihydroverbindung (DH₂) mit den in Lit.³⁾ angegebenen Dissoziationsenergien und Stabilisierungsenergien von ASE = 13.5 bzw. PSE = 23.4 kcal/mol (1,4-Dien). Nur bei **16b** wurde von dem 1,3-Dien mit PSE = 20 kcal/mol ausgegangen. — ^{c)} *syn*-Konformation. — ^{d)} *gauche*-Konformation. — ^{e)} Vom 1,3-Dien abgeleitete Dihydroverbindung. — ^{f)} *rac*-3,3'-Bi(1-cyclopenten). — ^{g)} *meso*-3,3-Bi(1-cyclopenten).

Werte mit den dazugehörigen, die Geometrie beschreibenden Torsionswinkeln gegenübergestellt haben.

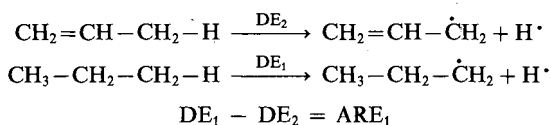
Anhang 2: Allylresonanzenergie

Die Allylresonanzenergie (ARE) ist unterschiedlich definiert worden⁵²⁾. Anschaulich wird diese Größe, wenn man als Allylresonanzenergie jene Energie bezeichnet, die erforderlich ist, um ein Allylradikal aus seiner planaren in eine orthogonale Konformation zu bringen, d. h., wenn man die Rotationsbarriere des Allylradikals mit der ARE identifiziert.

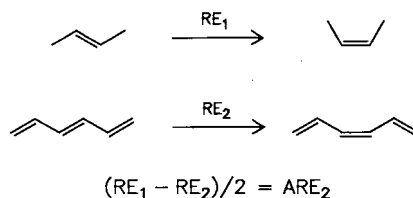


Diese Barriere wurde von Sustmann⁴⁷⁾ durch ESR-Spektroskopie zu 15.6 ± 1 kcal/mol bestimmt.

Eine unterschiedliche Größe, die man als Allylstabilisierungsenergie (ASE) bezeichnen sollte, wurde von Benson ermittelt, der die C–H-Dissoziationsenergie von Propen und Propan miteinander verglichen hat^{52a)}.



Eine dritte, mit der Allylresonanzenergie zusammenhängende Größe erhält man beim Vergleich der Rotationsbarriere von 2-Buten mit seinen Allylderivaten. Dieser Weg wurde von Doering⁵¹⁾ beschritten, der die Thermolyse von 1,3,5-Hexatrien untersucht hat.



Bei allen drei Methoden ist die Allylresonanzenergie unterschiedlich definiert, und es stellt sich daher die Frage, in welcher Beziehung stehen ARE, ARE₁ und ARE₂ zueinander, und wie lassen sie sich vergleichen und ineinander umrechnen. Hierzu soll der im Schema 2 formulierte Kreisprozeß dienen.

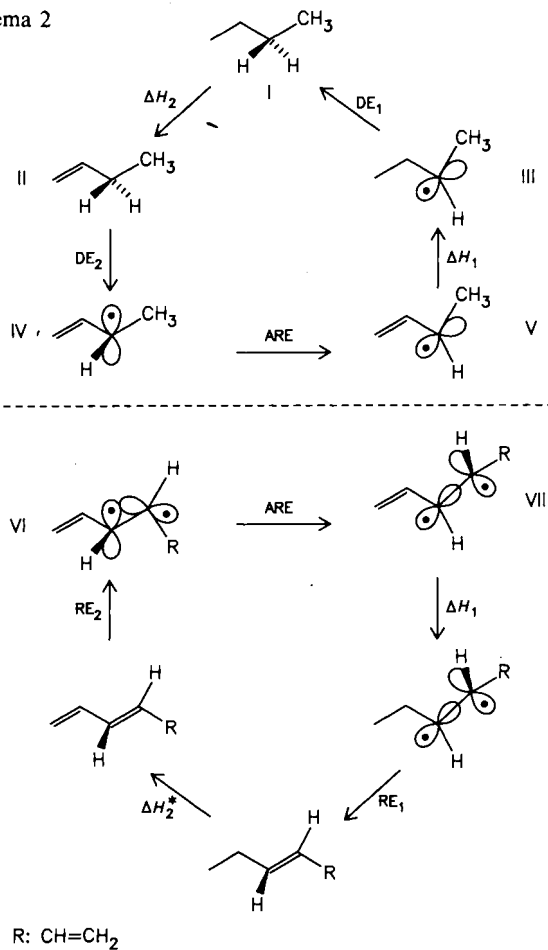
Aus Schema 2 ergeben sich folgende Beziehungen:

$$(\text{DE}_1 - \text{DE}_2) - (\Delta H_1 - \Delta H_2) = \text{ARE}$$

$$(\text{RE}_1 - \text{RE}_2) - (\Delta H_1 - \Delta H_2^*) = \text{ARE}$$

wobei unterstellt wird, daß die Rotationsbarrieren für IV → V und VI → VII gleich sind. Unter dieser Annahme unterscheiden sich die von Benson und Doering ermittelten Werte ARE₁ und ARE₂ um die Differenz der beiden Hydrierwärmern $\Delta H_2 - \Delta H$, wobei der Doering-Wert um

Schema 2



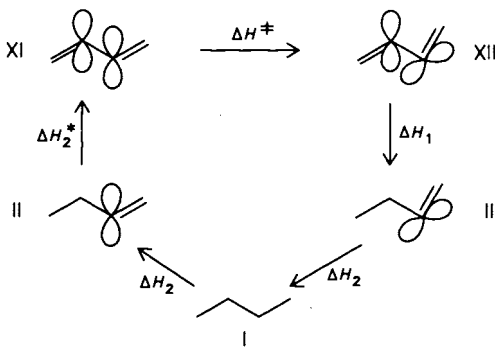
diese Differenz erniedrigt ist. Aus den in Tab. 12 aufgeführten Bildungsenthalpien ergibt sich für diese Differenz ein Betrag von 3.9 und 3.8 kcal/mol (Butadien bzw. Hexatrien).

Tab. 12. Bildungsenthalpien einiger Kohlenwasserstoffe in kcal/mol

Substrat	ΔH_f°	Substrat	ΔH_f°
<i>n</i> -Butan	-30.36 ^{a)}	1-Buten	-0.20 ^{a)}
1,3-Butadien	26.11 ^{a)}	<i>n</i> -Hexan	-39.92 ^{a)}
<i>trans</i> -3-Hexen	-13.01 ^{a)}	1,5-Hexadien	20.11 ^{a)}
<i>trans</i> -1,3,5-Hexatrien	39.48 ^{b)}		

a) Lit.⁸⁾. — b) Lit.⁵³⁾.

Schema 3



Der ARE₁-Wert ist nur dann identisch mit der Allylresonanzenergie ARE, wenn

$$\Delta H_2 = \Delta H_1.$$

Das ist aber nicht der Fall, wie der Kreisprozeß in Schema 3 zeigt, wobei unterstellt wird, daß die Hydrierwärmen für V → III und II → XII vergleichbar sind.

Aufgrund der von Anet^{10a)} ermittelten Energiebarriere zwischen *s-cis*- und *s-trans*-1,3-Butadien ($\Delta H^\ddagger = 3.9$ kcal/mol) und dem von Grunwald^{10b)} gemessenen Enthalpieunterschied ($\Delta\Delta H = 3.0$ kcal/mol) ergibt sich für die Rotationsbarriere für XI → XII ein Wert von 6.9 kcal/mol. Aus Schema 3 folgt damit $\Delta H_1 = 33.21$ kcal/mol, und wir erhalten für

$$\Delta H_1 - \Delta H_2 = 3.1 \text{ kcal/mol.}$$

Um diesen Betrag sollten sich ARE und ARE₁ unterscheiden.

Unterstellt man, daß die Rotationsbarrieren im Propenyl- und Butenyl-Radikal vergleichbar sind⁵⁴⁾, dann ergeben sich die in Tab. 13 aufgelisteten Werte für ARE, ARE₁ und ARE₂. Für DE₁ wurde dabei ein Wert von 100.6 kcal/mol angenommen⁵⁾. Mit dem von Tsang⁷⁾ bevorzugten Wert von 101.0 kcal/mol wären die Werte entsprechend um 0.4 kcal/mol zu korrigieren.

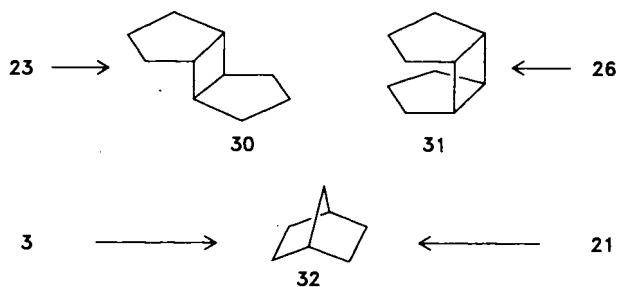
Tab. 13. Umrechnung von ARE, ARE₁ und ARE₂; alle Werte in kcal/mol

ARE	ARE ₁	ARE ₂
15.7 ⁴⁷⁾	12.5	8.7
17.3	14.1 ⁵⁰⁾	10.3
15.2	12.0 ^{52a)}	8.2
13.6	10.4 ⁵⁵⁾	6.6
16.1	12.9	9.1 ⁵¹⁾

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

Experimenteller Teil

Kinetik: Die Apparatur für die Messungen in der Gasphase sowie die Verfahrensweise ist die gleiche wie in Lit.³⁶⁾. Als Stoßpartner diente Pentan im Falle von **20**, sonst *n*-Octan. Die Produktanalyse erfolgte gaschromatographisch: **20**: 35-m-Glaskapillarsäule, Durchmesser 0.28 mm, Marlophen 814, 30°C; **23** und **26**: 61-m-Glaskapillarsäule, Durchmesser 0.28 mm, OV 17, 110°C. Die in Lösung durchgeführte Kinetik **14** → **15** wurde ebenfalls gaschromatogra-



Tab. 14. Daten der Hydrierwärmebestimmung

Substrat	Titriergeschw. [mol/s × 10 ⁷]	Katalysator [g]	H ₂ -Verbrauch [mol/s × 10 ⁶]	Energie [mcal/s]	-ΔH [kcal/mol]	-ΔH ^{c)} [kcal/mol]
21	0.9505	0.05168 ^{a)}	0.1900	6.7991	71.57	
21	0.8301	0.05168 ^{a)}	0.1651	5.8705	71.12	
21	0.8189	0.19463 ^{a)}	0.1642	5.9049	71.92	
21	0.8927	0.10354 ^{b)}	0.1788	6.3994	71.58	
3	0.1810	0.05925 ^{a)}	0.1803	6.0208	33.39	70.8 ± 0.3 ^{d)}
3	0.1810	0.11189 ^{a)}	0.1805	5.9837	33.15	
3	0.1739	0.09932 ^{a)}	0.1745	5.7654	33.04	
3	0.1739	0.09297 ^{a)}	0.1734	5.7744	33.30	
23	1.1191	0.05384 ^{a)}	0.2236	6.3921	57.17	32.8 ± 0.1 ^{d)}
23	0.9554	0.05432 ^{a)}	0.1913	5.4834	57.33	
23	0.8819	0.08926 ^{a)}	0.1777	5.0724	57.09	
26	0.7057	0.09035 ^{a)}	0.1343	3.6515	54.38 ^{b)}	56.9 ± 0.1 ^{g)} 54.2

^{a)} Pd/C (10%). — ^{b)} Pt/C (10%). — ^{c)} Korrigiert um Lösungswärme-Differenzen von Edukt und Produkt mit einem Doppelbindungs-Inkrement von 0.1 kcal/mol⁵⁹⁾. — ^{d)} Korrigiert um Verdampfungswärme-Differenz von Edukt und Produkt aufgrund der Differenz der Kovats-Indices nach der Beziehung:

$$\Delta H_v = 0.0745 + 0.0119 \times \Delta I^{59)}$$

mit I^{60} (OV 101) für 21: 701.3; 3: 718.3; 32: 748.3. — ^{e)} Lit.: 69.8³⁰⁾; 68.1¹⁴⁾ kcal/mol. — ^{f)} Lit.: 33.8³⁰⁾; 33.1¹⁴⁾ kcal/mol. — ^{g)} Korrigiert um eine Verunreinigung von 5.66% an *endo*-Dicyclopentadien dessen Hydrierwärme aufgrund von Kraftfeld-Rechnungen (MM2) zu 58.0 kcal/mol berechnet wurde. — ^{h)} Verunreinigt mit 5% einer unbekannt Substanz. Die Auswertung erfolgte daher über den Wasserstoff-Verbrauch.

phisch (7-m-Glaskapillarsäule, OV 101, Durchmesser 0,28 mm, bei 150°C) verfolgt.

Hydrierwärmen: Kalorimeter, Meßmethode sowie die Genauigkeit sind in Lit.⁵⁶⁾ beschrieben, die Daten der einzelnen Messungen in Tab. 14 zusammengestellt. Die Hydrierungen wurden bei 25°C in Isooctan durchgeführt. Die Reaktion verlief in allen Fällen einheitlich. Ausgehend von 21 und 3 wurde nur Norbornan (32), ausgehend von 23 das *anti*-[2 + 2]-Cyclopentan-Dimere 30⁵⁷⁾ und mit 26 als Substrat die entsprechende *syn*-Verbindung 31⁵⁸⁾ erhalten.

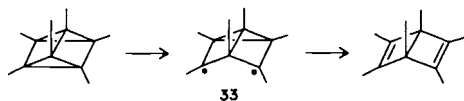
CAS-Registry-Nummern

1: 110-83-8 / 3: 498-66-8 / 5: 931-64-6 / 7: 500-23-2 / 9: 287-23-0 / 11: 21657-71-6 / 14: 65879-08-5 / 17: 277-10-1 / 20: 278-06-8 / 23: 76024-07-2 / 26: 66537-54-0

- 1) R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Die Erhaltung der Orbitalasymmetrie*, Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- 2) J. E. Baldwin, in *Pericyclic Reactions*, Vol. II, S. 273, Ed. A. P. Marchand, R. E. Lehr, Academic Press, New York 1977.
- 3) R. Hoffmann, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 2026.
- 4) W. v. E. Doering, K. Sachdev, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 5512.
- 5) W. v. E. Doering, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **78** (1981) 5279.
- 6) N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 3127.
- 7) W. Tsang, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 2872, und dort zit. Literatur.
- 8) J. D. Cox, G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, New York 1970.
- 9) M. Uchiyama, T. Tomioka, A. Amano, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 1878; W. Tsang, *ibid.* **42** (1965) 1805; D. C. Tardy, R. Ireton, A. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 1508.
- 10) M. E. Squillacote, R. S. Shreidan, O. L. Chapman, F. Anet, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 3657. — ^{10b)} P. W. Mui, E. Grunwald, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 6562.
- 11) W. C. Herdon, W. B. Cooper, M. J. Chambers, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 2016.
- 12) G. Huybrechts, D. Rigeaux, J. Vankeerberghen, B. van Mele, *Int. J. Chem. Kinet.* **12** (1980) 253; A. T. Cocks, H. M. Frey, *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 1661.
- 13) G. Huybrechts, W. Leemans, B. van Hele, *Int. J. Chem. Kinet.* **14** (1982) 997.

- 14) R. B. Turner, W. R. Mador, R. E. Winkler, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 4116.
- 15) M. Böhm, *Dissertation*, Univ. Bochum, 1987.
- 16) G. Huybrechts, B. van Mele, *Int. J. Chem. Kinet.* **10** (1978) 1183.
- 17) R. Hoffmann, S. Swaminathan, B. Odell, R. Gleiter, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 7091; G. A. Segal, *ibid.* **96** (1974) 7892; M. J. S. Dewar, S. Kirschner, *ibid.* **96** (1974) 5246; C. Doubleday, R. N. Camp, H. F. King, J. W. McIver, D. Mullally, M. Page, *ibid.* **106** (1984) 447. — ^{17b)} F. Bernardi, A. Bottoni, M. Robb, W. B. Schlegel, G. Tonachini, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 2260.
- 18) W. R. Röttele, W. Martin, J. F. M. Oth, G. Schröder, *Chem. Ber.* **102** (1969) 3985.
- 19) U. Heinze, *Dissertation*, Univ. Köln, 1979 (Betreuer: W. Grimme): **11** → **12**: $E_a = 24.5 \pm 0.2$ kcal/mol; $A = (5.8 \pm 3.0) \times 10^{12}$ s⁻¹; $\Delta\Delta H = -46.1$ kcal/mol. — ^{19b)} C. Cometta-Morini, *Dissertation*, ETH Zürich, 1986 (Betreuer: J. F. M. Oth).
- 20) S. B. Soloway, A. M. Damiana, J. W. Sims, H. Bluestone, R. E. Lidov, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 5377; D. Kivelson, S. Winstein, P. Bruck, R. L. Hansen, *ibid.* **83** (1961) 2938.
- 21) T. Fukunaga, R. A. Clement, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 270.
- 22) G. Sedelmeier, W.-D. Fessner, C. Grund, P. R. Spurr, H. Fritz, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 1272.
- 23) H. Prinzbach, G. Sedelmeier, C. Krüger, R. Goddard, H. D. Martin, R. Gleiter, *Angew. Chem.* **90** (1978) 297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 271.
- 24) R. W. Carr, W. D. Walters, *J. Phys. Chem.* **67** (1963) 1370.
- 25) H.-D. Martin, Th. Urbaneck, P. Pföhler, R. Walsh, *Chem. Commun.* **1985**, 964.
- 26) H. M. Frey, *J. Chem. Soc.* **1965**, 365. — ^{26b)} D. B. Kabakoff, J. C. G. Binzli, J. F. M. Oth, W. B. Hammond, J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 1510.
- 27) H. K. Hall jr., C. D. Smith, J. H. Baldt, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 3197; vgl. aber: W. V. Steele, *J. Chem. Thermodyn.* **10** (1978) 919.
- 28) N. J. Turro, in *Diradicals*, W. Borden, Hrsg., J. Wiley & Sons, New York 1982.
- 29) H.-J. Figge, *Diplomarbeit*, Univ. Bochum, 1982.
- 30) D. W. Rogers, L. S. Choi, R. S. Girelini, T. J. Holmes, N. L. Allinger, *J. Phys. Chem.* **84** (1980) 1810, und dort zit. Literatur.
- 31) Deutlich kleiner ist der analoge Wert für die [2 + 2]-Cycloreversion im Hexamethylprisman. Der von Oth³²⁾ ermittelten Bildungsenthalpie für den Übergangszustand der Hexamethyl-Dewarbenzol-Bildung ($\Delta H^\ddagger = 103.5$ kcal/mol) steht ein Rechenwert von $\Delta H^\ddagger = 101.7$ kcal/mol für das entsprechende 1,4-Diradikal 33 gegenüber. Die konkurrierende Bildung des Hexamethylbenzvalens könnte andeuten, daß hier dem Diradikal möglicherweise die Rolle eines echten Intermediats zukommt.

Differierende thermochemische Daten zur Hexamethylprisman-Umlagerung wurden von Adams et al.³³⁾ veröffentlicht.



- ³²⁾ J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* **80** (1968) 633; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 64.
³³⁾ W. Adams, J. C. Chang, *Int. J. Chem. Kinet.* **1** (1969) 487.
³⁴⁾ G. S. Hammond, N. J. Turro, S. H. Liu, *J. Org. Chem.* **28** (1963) 3297.
³⁵⁾ L. A. Paquette, Ch. W. Doecke, G. Klein, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 7599.
³⁶⁾ W. Grimme, L. Schumachers, W. R. Roth, R. Breuckmann, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3197.
³⁷⁾ St. N. Demming, St. L. Morgan, *Anal. Chem.* **45** (1973) 278 A.
³⁸⁾ J. A. Nelder, R. Mead, *Comput. J.* **7** (1965) 308.
³⁹⁾ L. Salem, *Electrons in Chemical Reactions*, J. Wiley & Sons, New York 1982.
⁴⁰⁾ M. Rossi, K. D. King, D. M. Golden, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 1223.
⁴¹⁾ R. Langer, *Dissertation*, Univ. Bochum, 1987.
⁴²⁾ W. R. Roth, B. P. Scholz, *Chem. Ber.* **115** (1982) 1197.

- ⁴³⁾ B. Stevermann, *Dissertation*, Univ. Bochum, in Vorbereitung.
⁴⁴⁾ D. Wollweber, *Dissertation*, Bochum, 1985.
⁴⁵⁾ H.-J. Figge, *Dissertation*, Bochum, 1987.
⁴⁶⁾ D. F. McMillen, D. M. Golden, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **33** (1982) 493.
⁴⁷⁾ H. G. Korth, H. Trill, R. Sustmann, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4483.
⁴⁸⁾ M. Rossi, D. M. Golden, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 1230.
⁴⁹⁾ S. E. Buttrill, A. D. Williamson, L. LeBreton, *J. Chem. Phys.* **62** (1975) 1586.
⁵⁰⁾ J. M. Oakes, G. B. Ellison, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 7734.
⁵¹⁾ W. v. E. Doering, G. H. Beasley, *Tetrahedron* **29** (1973) 2231.
⁵²⁾ ^{52a)} D. M. Golden, S. Benson, *Chem. Rev.* **69** (1969) 125. — ^{52b)} M. Swarc, A. H. Sehon, *J. Chem. Phys.* **18** (1942) 1142.
⁵³⁾ R. B. Turner, B. J. Mallon, N. Tichy, W. v. E. Doering, R. W. Roth, G. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 8605.
⁵⁴⁾ R. Sustmann, persönliche Mitteilung an W. R. Roth.
⁵⁵⁾ W. Tsang, in *Shock Waves in Chemistry* (A. Lifshitz, Hrsg.), S. 59ff., M. Dekker, New York 1981.
⁵⁶⁾ W. R. Roth, H.-W. Lennartz, *Chem. Ber.* **113** (1980) 1806.
⁵⁷⁾ P. E. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 2344.
⁵⁸⁾ R. G. Salomon, K. Folting, W. E. Streib, J. K. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 1145.
⁵⁹⁾ W. R. Roth, H.-W. Lennartz, W. v. E. Doering, W. R. Dolbier, J. C. Schmidhauser, in Vorbereitung.

[171/87]