

1,3-Cyclopentandiyle – Intermediate oder Übergangszustände?

Wolfgang R. Roth*, F. Bauer und Rolf Breuckmann

Fakultät für Chemie der Universität Bochum,
Postfach 102 148, W-4630 Bochum 1

Eingegangen am 1. August 1989 (Publikation auf Wunsch der Autoren zurückgestellt)

Key Word: 1,3-Diradicals, energy well, singlet-triplet splitting / 1,3-Cyclopentenediyls

1,3-Cyclopentenediyls – Intermediates or Transition States?

The energy well of the singlet diradicals **4a** and **6** has been determined by the oxygen trapping technique to be 2.7 and 1.9 kcal/mol, respectively. From the oxygen and temperature dependence of the trapping rate of the diradical **4a** activation

barriers of 2.2 and 4.9 kcal/mol have been derived for the mutual interconversion of the spin isomers with the triplet being the ground state.

Die geometrische Isomerisierung des Cyclopropanes ist seit mehr als 30 Jahren Gegenstand experimenteller¹⁾ sowie theoretischer Analysen²⁾. Die Diskussion konzentriert sich einerseits auf die Frage nach einer möglichen Orbitalsymmetrie-Kontrolle bei der Ringöffnung und andererseits auf die Rolle des intermediären 1,3-Diyls, dessen Fähigkeit, als Intermediat zu fungieren, in Frage gestellt und dem Diradikal, das bei der geometrischen Isomerisierung von Doppelbindungen durchlaufen wird, an die Seite gestellt wird (continuous diradical, diradical as transition state).

Eine eindeutige experimentelle Antwort war bisher nur für 1,3-Cyclopentandiyl (**1a**) und einige seiner Derivate möglich, dessen Triplett-Zustand abgefangen³⁾ und durch ESR-Experimente⁴⁾ charakterisiert werden konnte. Dieser Befund steht im Einklang mit ab-initio-Rechnungen⁵⁾, die für den Triplett-Zustand des Diradikals **1** eine kleine Energiedelle ausweisen, nicht jedoch für das Singulett, das in Übereinstimmung mit allen Befunden⁶⁾ ein Übergangszustand sein soll.

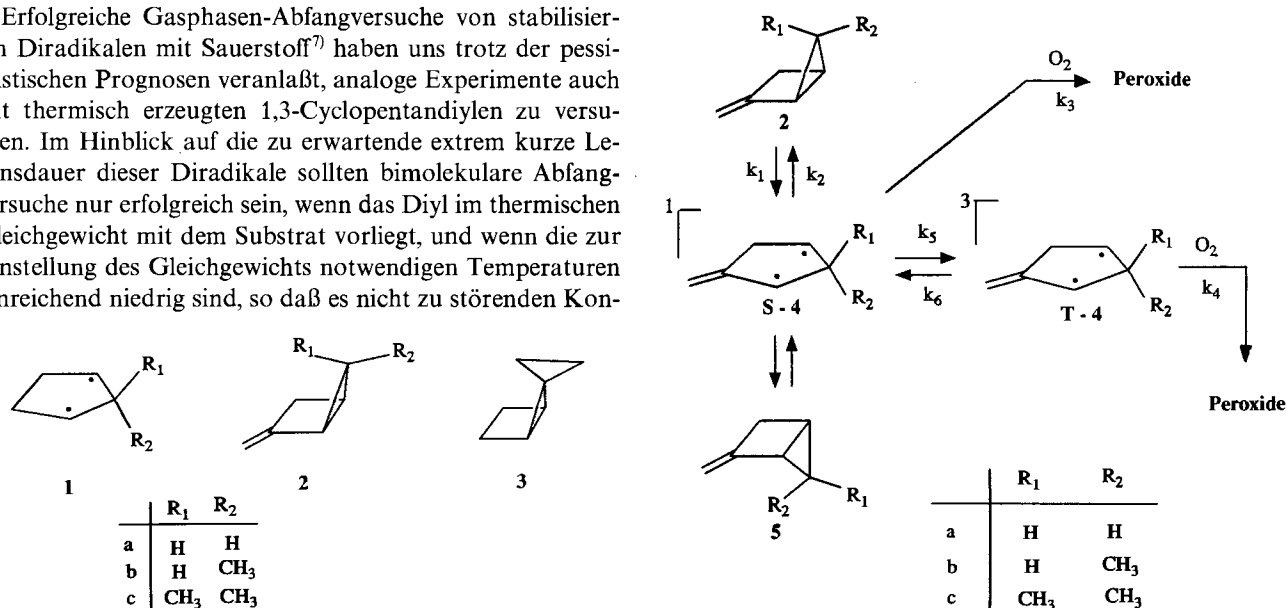
Erfolgreiche Gasphasen-Abfangversuche von stabilisierten Diradikalen mit Sauerstoff⁷⁾ haben uns trotz der pessimistischen Prognosen veranlaßt, analoge Experimente auch mit thermisch erzeugten 1,3-Cyclopentandiylen zu versuchen. Im Hinblick auf die zu erwartende extrem kurze Lebensdauer dieser Diradikale sollten bimolekulare Abfangversuche nur erfolgreich sein, wenn das Diyl im thermischen Gleichgewicht mit dem Substrat vorliegt, und wenn die zur Einstellung des Gleichgewichts notwendigen Temperaturen hinreichend niedrig sind, so daß es nicht zu störenden Kon-

kurrenzreaktionen des Sauerstoffs mit dem Substrat kommt. Unter diesem Aspekt sind die Bicyclo[2.1.0]pentan-Derivate **2**⁸⁾ und **3**⁹⁾ von besonderem Interesse.

1. 4-Methylen-1,3-cyclopentandiyl (**4**)

In einer vorausgehenden Mitteilung⁸⁾ hatten wir über die oberhalb von 20°C erfolgende wechselseitige Isomerisierung **2b** ⇌ **5b** und die kinetische Analyse dieser Reaktion berichtet. Wir hatten weiterhin gezeigt, daß bei der Thermolyse von **2c** in Gegenwart von Sauerstoff das intermediäre Diradikal **4c** als Peroxid abgefangen werden kann. Ob hierbei jedoch das Triplett- oder das Singulett-Diradikal reagiert, konnte nicht entschieden werden. Dieser Aspekt und die Frage nach dem Energieunterschied zwischen dem Singulett- und Triplett-Zustand ist der Gegenstand der vorliegenden Untersuchung.

Schema 1



Als Substrat diente jetzt der Grundkörper **2a**, der in der Gasphase bis zu Temperaturen von 150 °C stabil ist⁸⁾. Thermolyse in Gegenwart von Sauerstoff führt dagegen bereits bei Temperaturen zwischen 70 und 120 °C zur Bildung von Peroxiden, für die in Analogie zu **2c** das intermediäre Diradikal **4a** verantwortlich sein dürfte. Mit überschüssigem Sauerstoff folgt die Peroxidbildung streng einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung, wobei die kinetischen Messungen nach der in Lit.¹⁰⁾ beschriebenen Methode erfolgten.

Im Gegensatz zu **2c**⁸⁾ zeigen die in Tab. 1 zusammengestellten Geschwindigkeitskonstanten für die Peroxidbildung von **2a** keine lineare Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration. Wie in Abb. 1 repräsentativ für die Temperatur 101.01 °C dargestellt ist, nähert sich diese Funktion mit steigender Sauerstoffkonzentration asymptotisch einer Geraden. Ein solcher Kurvenverlauf entspricht den Erwartungen für eine Peroxidbildung, die konkurrierend vom Singulett- sowie Triplett-Zustand erfolgt. Wäre nur das Singulett- oder nur das Triplett-Diradikal an der Peroxidbildung beteiligt, würde über den ganzen Konzentrationsbereich eine streng lineare Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration resultieren. Aber auch bei konkurrierenden Prozessen kommt es nur dann zu einer nichtlinearen Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration, wenn die Geschwindigkeitskonstanten für die Abfangreaktionen (k_3 , k_4) vergleichbar sind mit denen für den Intersystemcrossing-(ISC-)Übergang (k_5 , k_6). Ist $k_5 \ll k_3$, dann erfolgt die Peroxidbildung praktisch nur aus dem Singulett, und sind k_5 , $k_6 \gg k_3$, k_4 , dann ist während der Reaktion zu allen Zeiten das Singulett \rightleftharpoons Triplett-Gleichgewicht eingestellt, was ebenfalls eine lineare Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration bedingt.

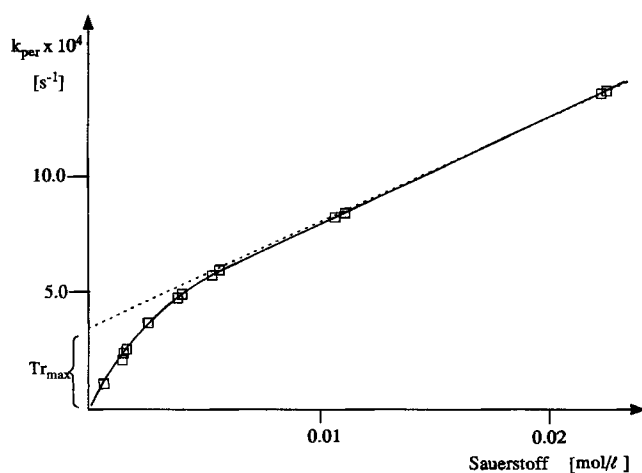


Abb. 1. Sauerstoffabhängigkeit der Peroxidbildung von **2a** bei 101.01 °C

Der nichtlineare Verlauf der Peroxidkurve ist bedingt durch das mit steigender Sauerstoffkonzentration sich ändernde Geschwindigkeitsverhältnis von Abfang- zu ISC-Reaktionen. Die ISC-Prozesse sind Sauerstoff-unabhängig, während die Abfangreaktionen mit steigender Sauerstoffkonzentration zunehmend effektiver werden. Tür **T-4** be-

deutet das im Extremfall, daß jetzt alle Diradikale abgefangan werden und die Rückreaktion **T-4** \rightarrow **S-4** unterbleibt. Bei weiterer Steigerung der Sauerstoffkonzentration kommt es dann nicht mehr zu einem weiteren Anstieg des vom Triplett sich ableitenden Peroxidanteils. Der Anstieg der Peroxidkurve wird dann nur noch durch die Zunahme der Abfangreaktion des Singulett hervorgerufen, was bedeutet, daß die Peroxidkurve jetzt linear von der Sauerstoffkonzentration abhängt.

Tab. 1. Temperatur- und Sauerstoffabhängigkeit der Peroxidbildung

T [°C]	71.07	80.71	90.65	101.01	101.01	110.87	121.38
$O_2 \times 10^2$ [mol/l]	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
$k_{per} \times 10^5$ [s ⁻¹]	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
$O_2 \times 10^2$ [mol/l]	0.1065	0.1174	0.1208	0.1203	0.2205	0.1126	0.1063
$k_{per} \times 10^5$ [s ⁻¹]	0.0851	2.0098	4.6087	9.9532	16.077	19.797	39.833
$O_2 \times 10^2$ [mol/l]	0.2413	0.2366	0.2330	0.2287	0.2294	0.2188	0.2083
$k_{per} \times 10^5$ [s ⁻¹]	1.5174	3.4353	7.6026	17.129	17.701	34.704	66.549
$O_2 \times 10^2$ [mol/l]	0.4586	0.4279	0.4176	0.4005	0.4196	0.3956	0.3915
$k_{per} \times 10^5$ [s ⁻¹]	2.6081	5.7001	12.9666	27.295	27.470	55.469	112.12
$O_2 \times 10^2$ [mol/l]	0.6978	0.6755	0.6638	0.6296	0.6411	0.6281	0.6064
$k_{per} \times 10^5$ [s ⁻¹]	3.7468	8.5127	18.814	38.178	41.085	83.643	168.37
$O_2 \times 10^2$ [mol/l]	2.117	2.054	2.057	1.189	1.202	1.447	1.291
$k_{per} \times 10^5$ [s ⁻¹]	8.0547	18.903	44.244	61.585	64.016	155.19	299.92
$O_2 \times 10^2$ [mol/l]	3.478	3.380	3.216	2.225	2.2498	1.895	1.833
$k_{per} \times 10^5$ [s ⁻¹]	12.638	29.366	66.171	107.75	106.72	197.73	401.54

Nicht ausschließen läßt sich aufgrund der Peroxidkurve der Abb. 1, daß der nichtkatalysierten wechselseitigen Umlagerung der Spinisomeren (k_5 , k_6) ein Sauerstoff-katalysierter ISC-Prozeß^{3,11)} überlagert ist. Wie unten jedoch für das Diradikal **6** gezeigt wird, kann dort eine solche Reaktion eindeutig ausgeschlossen werden, und ohne zwingende Gründe scheint es hier, wie auch in anderen Systemen, daher nicht gerechtfertigt, Sauerstoff-katalysierte ISC-Prozesse zu postulieren.

Legt man für die Peroxidbildung das Schema 1 zugrunde, dann ergibt sich mit einem steady-state-Ansatz für **S-4** und **T-4** für die Abfangreaktion:

$$k_{per} = k_1 \left\{ 1 - \frac{k_2}{k_2 + k_5 + k_3[O_2]} - \frac{k_5 k_6}{k_6 + k_4[O_2]} \right\} \quad (1)$$

Die für die Beschreibung der Peroxidbildung nach Gl. (1) erforderlichen sechs Geschwindigkeitskonstanten ($k_1 - k_6$) ergeben sich jedoch nicht alle aus dem Verlauf der k_{per} -Kurve. k_1 kann nur dann aus den Abfangexperimenten ermittelt werden, wenn die Abfangkurve bis zu Sauerstoffkonzentrationen verfolgt wird, bei denen eine Einmündung in den Plateaubereich erfolgt, wo die Geschwindigkeit der Peroxidbildung und k_1 vergleichbar werden. Dieser Bereich ist unter den derzeitigen experimentellen Bedingungen nicht zugänglich. Eine gute Annäherung an die Geschwindigkeitskonstante k_1 dürfte jedoch die Geschwindigkeit für die

exo → *endo*-Isomerisierung **5b** → **2b** darstellen⁸⁾. Daß die Methylgruppe die Ringöffnung in der Tat nicht nennenswert beeinflusst, ergibt sich aus der Beobachtung, daß **2a** und **2c** mit vergleichbaren Geschwindigkeiten sowohl mit Sauerstoff reagieren (s. unten), als auch Cycloreversionen zu den entsprechenden Allenen erfahren⁸⁾.

In Analogie zu den freien Radikalen ist es naheliegend, auch die Reaktion der Diradikale mit Sauerstoff als stoßkontrollierte Reaktion zu formulieren. Experimentelle Werte liegen nur für Abfangreaktionen von Triplett-Diradikalen in Lösung vor¹¹⁾, wo Geschwindigkeitskonstanten beobachtet werden, die unter Berücksichtigung des spinstatistischen Faktors¹²⁾ im Bereich der Diffusionskontrolle liegen. Wir haben deswegen für die Abfangreaktion¹³⁾

$$k_4 = F N_A (\sigma_a + \sigma_b)^2 / 4 (8 \pi k T / \mu)^{1/2} \quad (2)$$

gesetzt, wobei N_A die Avogadro-Zahl, σ_a und σ_b die Stoßquerschnitte der reagierenden Teilchen¹⁴⁾, k die Boltzmannkonstante, μ die reduzierte Masse und F ein Faktor ist, der die Spinstatistik berücksichtigt¹²⁾.

Unterstellt man gleiche Geometrien für den Singulett- und Triplett-Zustand von **4a**, dann sollten sich ihre Entropien um $R \cdot \ln 3$ unterscheiden¹⁵⁾, was zur Folge hätte, daß die A -Faktoren der zu k_5 und k_6 gehörenden Arrheniusgleichungen um den Faktor drei differieren würden, mit $A_5 > A_6$.

Aufgrund dieses Zusammenhangs wären dann aber auch k_4 und k_5 miteinander verknüpft. Der Grund hierfür ist unmittelbar einsichtig, wenn man sich vor Augen führt, daß der Anstieg jener Geraden, an die sich k_{per} mit steigender Sauerstoffkonzentration annähert (s. Abb. 1), die Abfangreaktion aus dem Singulett-Diradikal beschreibt. Aus diesem Wert läßt sich nach Gl. (3) bei vorgegebenem Wert für k_1 die Geschwindigkeit der Rückreaktion k_2 jedoch nur berechnen, wenn Aussagen über k_3 möglich sind.

$$k_{\text{per}}(\text{Singulett}) = k_1 \left\{ 1 - \frac{k_2}{k_2 + k_3[\text{O}_2]} \right\} \quad (3)$$

Als stoßkontrollierte Reaktion ist k_3 durch einen zu Gl. (2) analogen Ausdruck gegeben, unterschieden nur durch die Größe von F . Wenngleich über diesen Faktor keine verbindlichen Aussagen möglich sind, ist die Temperaturabhängigkeit von k_3 und damit von k_2 eindeutig festgelegt.

Aussagen über k_5 ergeben sich aus dem Achsenabschnitt Tr_{max} (s. Abb. 1) der zuvor diskutierten Abfanggeraden des Singulett. Unter den Definitionsbedingungen dieser Geraden entspricht dieser Achsenabschnitt jenem Anteil der Abfangreaktion, der sich ergibt, wenn alle Triplett-Diradikale abgefangen werden. Der hieraus abgeleitete Wert für k_5 ist nach Gl. (4) direkt von k_2 und damit von k_3 abhängig.

$$k_{\text{per}}(\text{Tr}_{\text{max}}) = k_1 \left\{ 1 - \frac{k_2}{k_2 + k_5} \right\} \quad (4)$$

Was k_6 betrifft, so ist diese Größe nach Schema 1 aus dem bei niedriger Sauerstoffkonzentration sich ergebenden Ast

der Peroxidkurve gegeben. k_6 kann hieraus bei vorgegebenen Werten für k_5 und k_4 nach Gl. (5) berechnet werden.

$$k_{\text{per}}(\text{Triplett}) = \left\{ 1 - \frac{k_6}{k_6 + k_4[\text{O}_2]} \right\} \quad (5)$$

Wie zuvor gezeigt, ergibt sich aus der experimentellen Peroxidkurve nur eine eindeutige Aussage bezüglich der Temperaturabhängigkeit von k_5 . Für den Fall, daß **S-4a** und **T-4a** sich in ihrer Entropie jedoch nur um den statistischen Faktor $R \cdot \ln 3$ unterscheiden, wäre aber auch der A -Faktor von k_5 eindeutig durch k_6 bzw. k_4 festgelegt, womit auch k_2 und k_3 eindeutig fixiert wären.

Für die Berechnung von k_2 , k_5 und k_6 sind wir so vorgegangen, daß wir den nach Gl. (1) simulierten Reaktionsverlauf an die Werte der Tab. 1 angepaßt haben, wobei zuerst einmal $k_3 = k_4$ gesetzt wurde. Die Anpassung wurde anschließend mit variierenden k_3 -Werten solange wiederholt, bis die oben definierte Beziehung zwischen k_5 und k_6 erfüllt war. Das führte zu k_3 -Werten, die oberhalb der Grenze stoßkontrollierter Geschwindigkeiten lagen [$F \approx 9.5$ in Gl. (2)]. Die Hypothese, daß **S-4a** und **T-4a** sich in ihrer Entropie nur um den statistischen Faktor $R \cdot \ln 3$ unterscheiden, ist offenkundig unzutreffend. Das wird verständlich, wenn man die Aktivierungsenergien für die wechselseitige Umlagerung der Spinisomeren berücksichtigt (s. Tab. 5). Das Auftreten dieser Barrieren deutet auf eine unterschiedliche Geometrie von Singulett- und Triplett-Zustand und damit auf Entropien, die nicht mehr einer statistischen Korrelation unterliegen.

Im Hinblick auf den fehlenden Zusammenhang von k_5 und k_6 wurde k_3 willkürlich gleich k_4 gesetzt. Damit wird die Aussage der Analyse, wie oben ausgeführt, auf die Energiedelle der Diradikale beschränkt, Aussagen über die zugehörigen A -Faktoren sind nicht möglich.

In Tab. 2 sind die mit dieser Annahme abgeleiteten Geschwindigkeitskonstanten k_2 , k_5 und k_6 zusammengestellt. Die hieraus abgeleiteten Arrhenius- bzw. Aktivierungsparameter finden sich in Tab. 5.

Wie die aus k_5 und k_6 abgeleiteten Aktivierungsenergien zeigen (s. Tab. 5), ist das Triplett-Diradikal **T-4a** um 2.7 kcal/mol stabiler als der Singulett-Zustand **S-4a**. Dieser Befund steht im Einklang mit der Beobachtung von Dowd¹⁶⁾, der einen Triplett-Grundzustand für **4a** nachgewiesen hat.

Bemerkenswert ist die für den ISC-Prozeß beobachtete Aktivierungsschwelle von ca. 2 kcal/mol. Diese Beobachtung läßt vermuten, daß der ISC-Übergang mit einer Konformationsänderung des Diradikals einhergeht.

Tab. 2. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_2 , k_5 und k_6

T [°C]	71.07	80.71	90.65	101.01	110.87	121.38
$k_2 \times 10^{-11}$ [s ⁻¹]	1.436	1.563	1.709	1.925	2.126	2.362
$k_5 \times 10^{-8}$ [s ⁻¹]	1.316	1.376	1.494	1.614	1.786	1.942
$k_6 \times 10^{-7}$ [s ⁻¹]	5.927	7.836	9.504	11.01	12.76	15.43

Im Gegensatz zu der nichtlinearen Peroxidkurve von **4a** (s. Abb. 1) wurde für die Dimethylverbindung **4c** eine streng lineare Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration beobachtet⁸⁾. Eine einfache Erklärung bietet die Beobachtung von Adam¹⁷⁾, der beim Diradikal **1** beim Übergang vom Grundkörper zur Dimethylverbindung (**1a** → **1c**) eine Steigerung der Triplett → Singulett-Übergangsgeschwindigkeit um einen Faktor von ca. 100 registriert hat. Unterstellt man einen vergleichbaren Substituenteneffekt bei **4**, dann ergibt sich für **4c**, daß das Singulett ⇌ Triplett-Gleichgewicht im untersuchten Konzentrationsbereich (< 760 Torr O₂) praktisch nicht gestört ist, und die Abfanggeschwindigkeit sollte, wie beobachtet, linear mit der Sauerstoffkonzentration zunehmen. Das bei **4a** beobachtete Abknicken der k_{per} -Kurve sollte hier erst bei Drucken > 20 bar erfolgen, eine Voraussage, die derzeit experimentell überprüft wird. Die aus den Abfangversuchen von **4c** abgeleitete Energiedelle von 3.1 kcal/mol bezieht sich damit auf den Gleichgewichts-Zustand von **4c**, womit der gegenüber **4a** größere Wert (3.1 vs. 2.7 kcal/mol) verständlich wird.

2. Spiro[4.2]heptan-2,5-diyl (**6**)

Spiro[bicyclo[2.1.0]pentan-5,1'-cyclopropan] (**3**) erfährt bei Temperaturen von 70 °C eine *exo* ⇌ *endo*-Isomerisierung (**3a** ⇌ **3b**), bei der das 1,3-Diradikal **6** durchlaufen wird^{9b)}. Erst bei Temperaturen > 150 °C erfolgt über **7** eine irreversible Umlagerung zu Bicyclo[3.2.0]pent-1-en (**10**)^{9a)}. Führt man die Isomerisierung **3a** ⇌ **3b** in der Gasphase in Gegenwart von Sauerstoff durch, dann erfolgt eine Umlagerung zu **10** bereits bei Temperaturen < 100 °C, wobei begleitend auch das Peroxid **8** entsteht, dessen Struktur bereits von Adam¹⁸⁾ aufgeklärt wurde. Umlagerung und Peroxidbildung folgen streng einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung, wobei die Werte im Meßbereich bis 760 Torr linear mit der Sauerstoffkonzentration zunehmen (s. Abb. 2). Wie der Achsenabschnitt der Kurve für die Abreaktion von **3** erkennen läßt, ist der Sauerstoff-initiierten Umlagerung bzw. Peroxidbildung die sehr viel langsamer verlaufende

Tab. 3. Temperatur- und Sauerstoffabhängigkeit der Umlagerung bzw. Peroxidbildung von **3**

T [°C]	99.15	108.38	120.32	130.65	140.51	150.72
O ₂ × 10 ² [mol/l]	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
k_{per} × 10 ⁶ [s ⁻¹]	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$k_{3,10}$ × 10 ⁶ [s ⁻¹]	0.1357	0.4389	1.5802	4.7675	12.993	34.933
O ₂ × 10 ² [mol/l]	1.5121	1.4313	1.0399	0.6317	0.6245	0.609
k_{per} × 10 ⁶ [s ⁻¹]	0.2089	0.5282	0.8478	1.396	3.298	7.938
$k_{3,10}$ × 10 ⁶ [s ⁻¹]	0.9470	2.3728	5.5991	10.108	24.438	58.356
O ₂ × 10 ² [mol/l]	3.2636	3.1928	3.1238	1.9404	1.7957	1.1591
k_{per} × 10 ⁶ [s ⁻¹]	0.4420	0.9667	2.911	4.149	7.918	11.281
$k_{3,10}$ × 10 ⁶ [s ⁻¹]	1.8283	4.8833	13.535	22.429	49.532	85.782
O ₂ × 10 ² [mol/l]				3.0086	2.9478	1.926
k_{per} × 10 ⁶ [s ⁻¹]				6.157	12.803	18.96
$k_{3,10}$ × 10 ⁶ [s ⁻¹]				32.749	74.945	122.54

Umlagerung **3** → **10** überlagert, deren Anteil jedoch mit steigender Temperatur zunehmend an Bedeutung gewinnt. Die Messungen wurden nach der in Lit.¹⁰⁾ beschriebenen Methode durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengestellt.

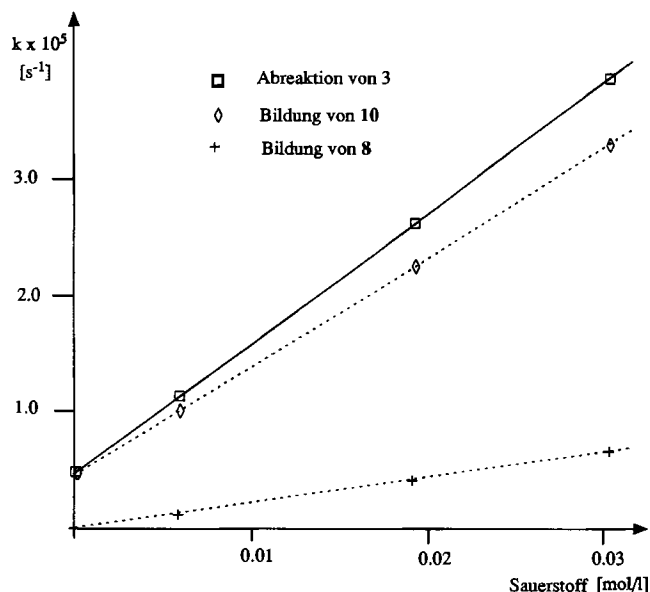


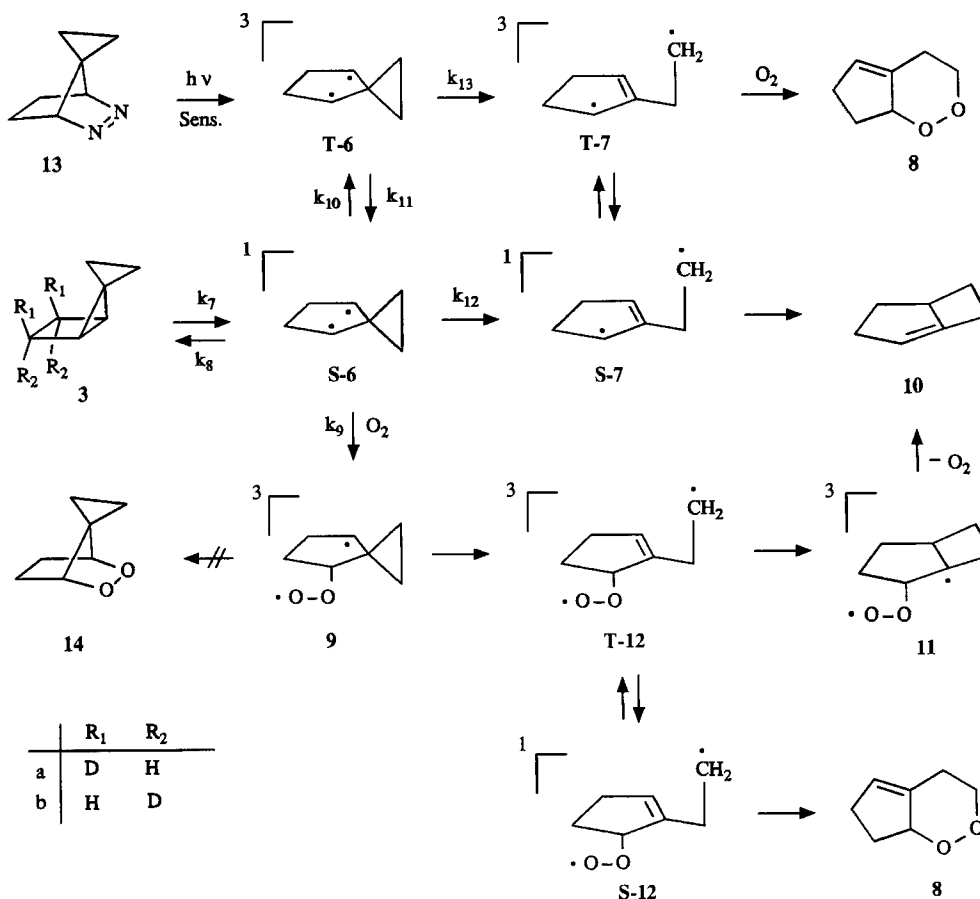
Abb. 2. Sauerstoffabhängigkeit der Thermolyse von **3** bei 130.65 °C

Ein Sauerstoff-katalysierter ISC-Prozeß **S-6** → **T-6** erklärt die obigen Befunde nicht. **T-6** reagiert zwar in Gegenwart von Sauerstoff zu **10** und **8**, jedoch ist das Produktverhältnis Sauerstoff-abhängig³⁾. Das aber wird im vorliegenden Fall nicht beobachtet.

Mit den Beobachtungen im Einklang steht die Bildung eines Peroxydiradikals **9**, das nach Ringöffnung **12** liefert, das seinerseits konkurrierend zum Peroxid **8** oder nach Umlagerung über **11** zum Bicyclus **10** reagiert. Hier liegt der seltene Fall einer Sauerstoff-katalysierten Isomerisierung eines Kohlenwasserstoffs vor.

Bei der obigen Reaktion wird für das Diradikal **6** aufgrund der thermischen Erzeugung und der Reaktionsprodukte ein Singulett-Zustand festgelegt. Von dem Triplett-Zustand (**T-6**), wie er bei der sensibilisierten Bestrahlung der Diazoverbindung **13** erhalten wird, wissen wir, daß ausschließlich eine Ringöffnung zum Diradikal **7** erfolgt, das zu **10** rekombiniert⁹⁾ oder in Gegenwart von Sauerstoff als Peroxid **8** abgefangen wird¹⁸⁾. Bei dem thermisch aus **3** entstandenen Diradikal **6** findet bei Temperaturen um 100 °C dagegen praktisch nur die Rekombination zum Bicyclus **3** statt. Das Diradikal **S-6** ist offenkundig zu kurzlebig, als daß eine Ringöffnung zu **S-7** bzw. ein ISC zu **T-6** möglich ist. Wenn bei der Thermolyse von **3** in Gegenwart von Sauerstoff jetzt eine Umlagerung zu **10** bzw. die Bildung des Peroxids **8** beobachtet wird, muß diese Reaktion durch Wechselwirkung des Singulett-Diradikals **S-6** mit Sauerstoff ausgelöst worden sein. Wie oben ausgeführt, schließt das Sauerstoff-unabhängige Produktverhältnis einen einfachen Multiplizitätswechsel (**S-6** → **T-6**) aus und legt die Bildung

Schema 2



eines Peroxydiradikals **9** nahe, das im Hinblick auf die Spin-erhaltung als Triplett vorliegen sollte, womit verständlich wird, daß es nicht zu der Bildung des bicyclischen Peroxids **14** kommt. Die Ringöffnung **9**→**12** auf der anderen Seite sollte ein schneller Prozeß sein (radical clock) und läßt für das Produkt einen Triplett-Zustand erwarten. Rekombination zum Peroxid **8** kann nur nach Spininversion über **S-12** erfolgen, was den Weg für die konkurrierende Umlagerung nach **11** eröffnet. Eliminierung von Sauerstoff aus dem Triplett-Zustand von **11** ist dann ein energetisch günstiger Schritt.

Legt man das Schema 2 für die Sauerstoff-initiierte Umlagerung bzw. Peroxidbildung zugrunde, und akzeptiert man im Sinne der obigen Diskussion, daß es das Singulett-Diradikal **S-6** ist, das mit Sauerstoff reagiert, dann läßt sich die Sauerstoff-initiierte Abreaktion von **3** mit einem steady-state-Ansatz für **S-6** mit Gleichung (6) beschreiben.

$$k_{ab} = k_7 \left\{ 1 - \frac{k_8}{k_8 + k_9[\text{O}_2]} \right\} \quad (6)$$

Mit dieser Beziehung läßt sich aus den experimentellen Werten für k_{ab} die gesuchte Geschwindigkeitskonstante k_8 jedoch nur berechnen, wenn Angaben über k_7 und k_9 gemacht werden können. Das ist in der Tat möglich; k_7 ist aus der *exo* ⇌ *endo*-Isomerisierung von **3** bekannt^{9b)}, und k_9 wird als stoßkontrollierte Reaktion durch Gl. (2) beschrieben¹⁹⁾. Die so berechneten Werte für k_8 sind in Tab. 4 aufgelistet,

und die hieraus abgeleiteten Aktivierungsparameter finden sich in Tab. 5. Im Hinblick auf die oben diskutierte Unsicherheit von k_9 sind diese Werte auch hier nur in Bezug auf die Enthalpie zuverlässig.

Tab. 4. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_8

T [°C]	99.15	108.38	120.32	130.65	140.51	150.72
$k_8 \times 10^{11} [\text{s}^{-1}]$	1.734	1.825	1.945	2.095	2.216	2.371

3. Diskussion

Die Temperaturabhängigkeit der in den Tabellen 2 und 4 aufgelisteten Geschwindigkeitskonstanten läßt sich durch die in Tab. 5 angegebenen Arrhenius- bzw. Aktivierungsparameter beschreiben. Was die Aktivierungsparameter für die Rekombination der Diradikale betrifft, sei daran erinnert, daß die Interpretation der Arrheniusgleichung bei Energiedellen im Bereich von RT problematisch ist²⁰⁾. Die der Eyring-Theorie des Übergangszustandes zugrunde liegenden Annahmen einer Gleichgewichtsbedingung für Grund- und Übergangszustand dürfte hier nicht mehr erfüllt sein. Diese Schwierigkeit läßt sich umgehen, wenn man die Diskussion auf die Arrheniusparameter beschränkt, was eine für die Energiedelle gleichwertige Beschreibung zuläßt.

Mit einer Energiedelle von 1.9 kcal/mol für **S-6** ergibt sich für die Ringöffnung zu **S-7** eine Aktivierungsenergie von

Tab. 5. Arrhenius- und Aktivierungsparameter^{a)}

Reaktion	E_a [kcal/mol]	A [s ⁻¹]	ΔH^\ddagger [kcal/mol]	ΔS^\ddagger [cal/K · mol]	Lit.
2b → 5b	23.6	1.7×10^{13}	23.0	0.94	8
3a → 3b	28.5	2.5×10^{13}	27.9	0.50	9b
3 → 10	33.75	8.8×10^{12}	32.9	-2.0	9a
T-4c → 2c	3.1	5.9×10^{13}	2.4	2.5	8
S-4a → 2a	2.7±0.1	$(7.4±0.9) \times 10^{12}$	1.9 (95°C)	-2.0 (95°C)	diese Arbeit
S-4a → T-4a	2.2±0.1	$(3.0±0.5) \times 10^9$	1.4 (95°C)	-17.6 (95°C)	diese Arbeit
T-4a → S-4a	4.9±0.2	$(8.3±2.8) \times 10^{10}$	4.2 (95°C)	-11.0 (95°C)	diese Arbeit
S-6 → 3	1.9±0.1	$(2.3±0.3) \times 10^{12}$	1.1 (128°C)	-4.53 (128°C)	diese Arbeit

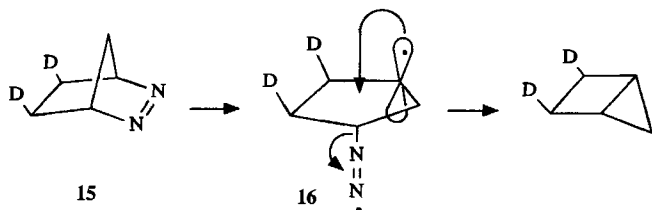
^{a)} Alle Fehlerangaben beziehen sich auf den statistischen Fehler, wobei eine Vertrauensgrenze von 95% zugrundegelegt wurde.

$E_a = 7.2$ kcal/mol (s. Tab. 5). Bei einem A -Faktor von ca. 10^{13} s^{-1} resultiert damit für 25°C eine Geschwindigkeitskonstante ($0.5 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$), die der der Ringöffnung von Cyclopropylcarbinyl-Radikalen ($2.0 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$)²¹⁾ nahekommt.

Wenngleich die disrotatorische Bildungsweise der 1,3-Cyclopentandiyl-Diradikale **4** und **6** eine verallgemeinernde Aussage zu der geometrischen Isomerisierung von Cyclopropan-Verbindungen einschränkt, wird deutlich, daß wir es bei 1,3-Diolen mit Energiedellen im Bereich von Rotations-Schwellen zu tun haben, womit die bei Cyclopropan-Isomerisierungen beobachtete geringe Selektivität^{1b)} verständlich wird.

Das wohl bemerkenswerteste Ergebnis der Untersuchung ist die Bestimmung der Singulett \rightleftharpoons Triplett-Aufspaltung des Diradikals **4** mit Hilfe kinetischer Methoden. Während die Bestimmung der Grundzustands-Multiplizität von Diradikalen aus ESR-Messungen in der Regel kein größeres Problem ist, konnten Aussagen über die Energieaufspaltung der Spinisomeren bei Diradikalen bisher nur quantenmechanischen Rechnungen entnommen werden. Die hier am Beispiel von **4** vorgestellte Methode ist daher eine lang gesuchte Ergänzung und sollte allgemein anwendbar sein, vorausgesetzt, die Abfangreaktion kann über einen hinreichenden Konzentrationsbereich des Abfängers verfolgt werden.

Mit dem Nachweis von 1,3-Cyclopentandiolen als echten Intermediaten findet auch eine bisher unverstandene Beobachtung eine plausible Erklärung. Wir hatten gezeigt, daß die Stickstoffabspaltung aus dem 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]-



hepten **15** in der Gasphase sowie in Lösung unter Inversion erfolgt²²⁾, und die gleiche Stereochemie konnten wir nunmehr auch bei der Thermolyse von **13** beobachten. Nachdem das 1,3-Diyl **6** jetzt als eine Substanz mit einer endlichen Lebensdauer nachgewiesen wurde, scheidet es als Zwischenprodukt für die stereospezifische Stickstoff-Eliminierung aus, womit ein Reaktionsweg über das Diazenyldiradikal²²⁾ **16**, das zwangsläufig zum invertierten Produkt führt, eine überzeugende Stütze findet.

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

- ^{1a)} S. W. Benson, *J. Chem. Phys.* **34** (1961) 521; R. G. Bergman in *Free Radicals*, Bd. I, (J. K. Kochi, Ed.), Chapter 5, Wiley, New York 1973; H. E. O'Neal, S. W. Benson, *Int. J. Chem. Kinet.* **2** (1970) 423. — ^{1b)} J. A. Berson, J. M. Balquist, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 7343; R. G. Bergman, W. Carter, *ibid.* **91** (1969) 7411; R. J. Crawford, T. R. Lynch, *Can. J. Chem.* **46** (1968) 1457; W. v. E. Doering, K. Sachdev, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 1168; J. A. Berson, L. D. Pedersen, B. K. Carpenter, *ibid.* **98** (1976) 122.
- J. H. Horsley, J. Jean, C. Moser, L. Salem, R. M. Stevens, J. S. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 279; P. J. Hay, W. J. Hunt, W. A. Goddard III, *ibid.* **94** (1972) 638.
- W. Adam, K. Hannemann, R. M. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 929, und dort zitierte Literatur.
- S. L. Buchwalter, G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 3857; **101** (1979) 4688.
- M. P. Conrad, R. M. Pitzer, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 2245.
- P. B. Dervan, D. A. Dougherty in *Diradicals* (W. Th. Borden, Ed.), Chapter 3, Wiley, New York 1982.
- W. v. E. Doering, W. R. Roth, R. Breuckmann, L. Figge, L.-W. Lennartz, W.-D. Fessner, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1.
- W. R. Roth, F. Bauer, K. Braun, R. Offerhaus, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1092; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1056.
- ^{9a)} W. R. Roth, K. Enders, *Liebigs Ann. Chem.* **733** (1970) 44. — ^{9b)} W. R. Roth, K. Enders, *Liebigs Ann. Chem.* **730** (1969) 82.
- W. Grimme, L. Schumachers, W. R. Roth, R. Breuckmann, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3197.
- M. N. Burnett, R. Boothe, E. Clark, M. Gisin, H. M. Hassaneen, R. M. Pagni, G. Persy, R. J. Smith, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 2527, und dort zitierte Literatur.
- O. L. Gijzeman, F. Kaufman, G. Porter, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **69** (1973) 708; R. D. Small jr., J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 4512.
- G. B. Skinner, *Introduction to Chemical Kinetics*, Academic Press, New York 1974.
- $\sigma_a(\text{O}_2) = 3.6 \text{ \AA}^{15}$, $\sigma_b(\mathbf{4}) = 6 \text{ \AA}$ (aus Modellen abgeschätzt).
- S. W. Benson, *Foundation of Chemical Kinetics*, McGraw Hill, New York 1960.
- P. Dowd, persönliche Mitteilung, Juni 1988.
- W. Adam, E. Günther, P. Hössel, H. Platsch, R. M. Wilson, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 4407.
- W. Adam, K. Hannemann, P. Hössel, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 181.
- $\sigma_a = 3.6 \text{ \AA}$, $\sigma_b = 6 \text{ \AA}$ (s. Lit.¹⁴⁾, $F = 1/9$ (s. Text).
- M. Menzinger, R. L. Wolfgang, *Angew. Chem.* **81** (1969) 446; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8** (1969) 438.
- A. Effio, D. Griller, K. U. Ingold, A. L. J. Beckwith, A. K. Serelis, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 1734; P. S. Engel, D. E. Keys, *ibid.* **104** (1982) 6860.
- W. R. Roth, M. Martin, *Liebigs Ann. Chem.* **702** (1967) 1; *Tetrahedron Lett.* **1967**, 4695.

[241/89]