

Zur Energiedelle von Diradikalen, IV^[1]**2-Methylen-1,4-cyclohexadiyl**☆Wolfgang R. Roth^{*a}, Detlef Wollweber^a, Rolf Offerhaus^a, Volker Rekowski^a, Hans-Werner Lennartz^a, Rainer Sustmann^{*b} und Wolfgang Müller^bFakultät für Chemie der Universität Bochum^a,
Postfach 102148, D-44780 BochumInstitut für Organische Chemie der Universität-Gesamthochschule Essen^b,
Universitätsstraße 5–7, D-45141 Essen

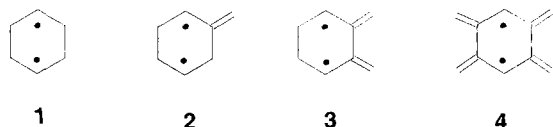
Eingegangen am 7. Juni 1993

Key Words: Diradical / Oxygen trapping / Heat of formation / Energy well / ESR spectrum / Singlet-triplet splitting / Cope rearrangement, nonconcerted**The Energy-Well of Diradicals, IV^[1]. – 2-Methylene-1,4-cyclohexadiyl***

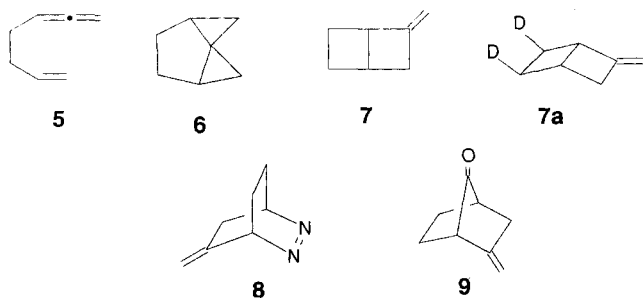
The energy surface of the title compound **2** is derived from the kinetics of its precursors **5**, **6**, **7**, and **8**, the oxygen dependence of its trapping rate, and heat of hydrogenation measurements of **5**, **6**, **7**, and **15**. These data lead to a heat of formation for the diradical **2** of 69.8 kcal/mol and an energy well

of 8.2 kcal mol⁻¹. From the Curie plot of the ESR spectrum and oxygen trapping experiments a singlet-triplet splitting of 1.4 kcal mol⁻¹ is indicated, with the triplet being the ground state.

Die Chemie der Diradikale wird im wesentlichen durch zwei Faktoren bestimmt, ihre Lebensdauer und ihre Multiplizität. Um den Einfluß der Struktur auf diese Größen kennenzulernen, haben wir die Diradikale **1**–**4** untersucht. Über **3** und **4** wurde bereits ausführlich berichtet^[1,2]. Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Thermochemie des Diradikals **2**.

**1. Substrate**

Für die Generierung von **2** haben wir die Substrate **5**–**9** herangezogen. **5**, **6** und **7** waren bekannt^[3,4,5], **7a**, **8** und **9** wurden nach konventionellen Methoden auf den in Schema 1 dargestellten Wegen dargestellt.



Der für die Synthese von **8** benötigte Cyclohexadiencarbonsäureester **12**^[6] wurde durch Addition von Acrylester an

α -Pyrone bei 7 kbar gewonnen. Diese Reaktionsbedingungen erlauben, die Reaktionstemperatur auf 60°C zu senken und die Diels-Alder-Addukte **10** und **11** zu isolieren, die dann bei 150°C zum Monocarbonsäureester **12** decarboxyliert werden können.

9 ist in der Literatur erwähnt^[7], ohne daß jedoch experimentelle oder spektroskopische Daten angegeben werden. Die Darstellung der Substanz erfolgte auf dem in Schema 1 dargestellten Weg.

Die Synthese von **7a** folgte in allen Schritten der des Grundkörpers^[5]. Lediglich für die katalytische Hydrierung **13** → **14** wurde jetzt Deuterium verwendet.

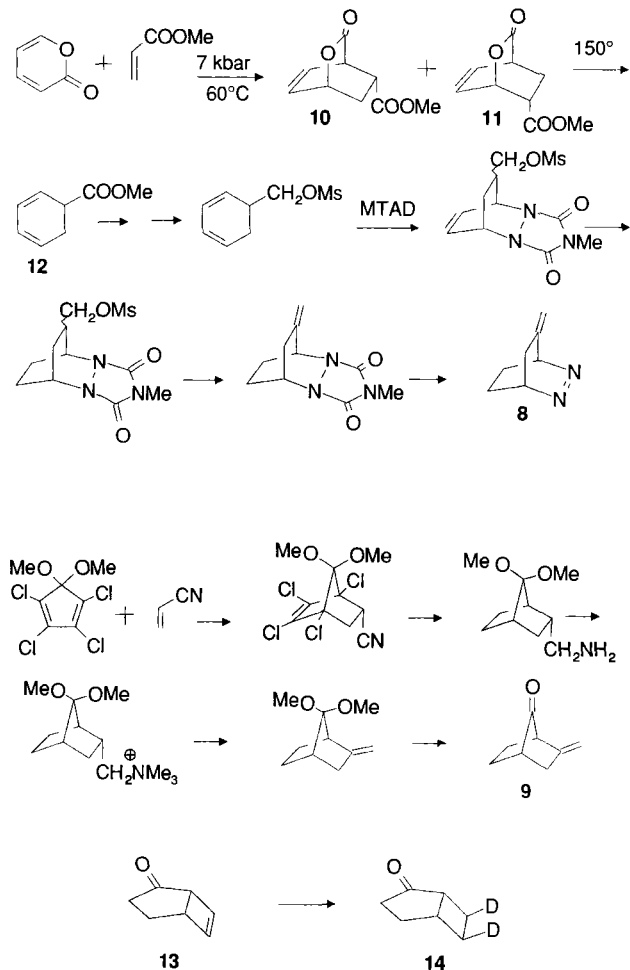
2. Reaktionen

Die Thermolysen von **5**, **6**, **7** und **8** führen alle zum gleichen Endprodukt 3-Methylen-1,5-hexadien (**15**), wobei konkurrierend auch **5** und **7** gebildet werden. Diese Beobachtungen lassen sich mit der Annahme von 2-Methylen-1,4-cyclohexadiyl (**2**) als gemeinsamem Intermediat erklären. Das gleiche Produktspektrum liefern auch die Photolysen von **8** sowie **9**, womit auch hier die intermediäre Bildung des Diradikals **2** nahegelegt wird.

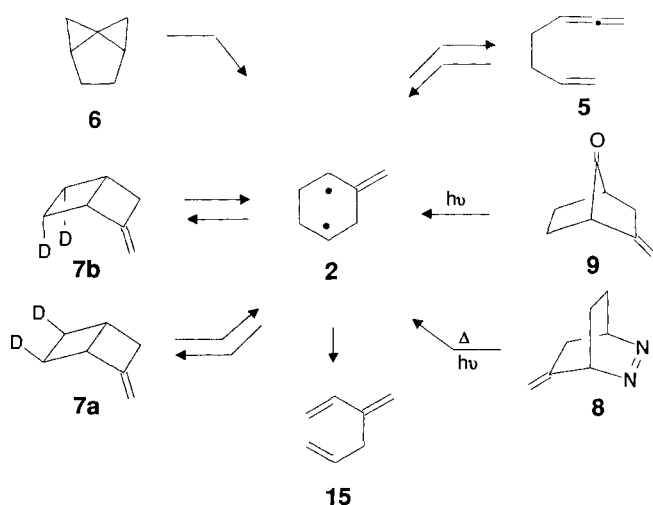
Eine überzeugende Stütze für die intermediäre Bildung von **2** ergibt sich durch die Thermolyse von **7a**^[8]. Neben **5** und **15** wird hier auch das *endo*-Produkt **7b** gebildet, das nur über das Diradikal **2** entstanden sein kann. Wie aus der Zeitabhängigkeit der Produktverteilung (Tab. 10) abgeleitet werden kann, ist bei 81.5°C das Verhältnis $k_{2,5}:k_{2,7}:k_{2,15} = 0.03:0.57:1.00$.

Wenngleich die übereinstimmende Produktpalette bei den Thermolysen bzw. Photolysen der Substrate **5**–**9** auch eine

Schema 1



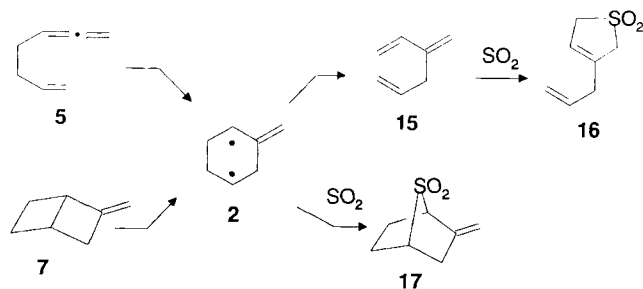
Schema 2



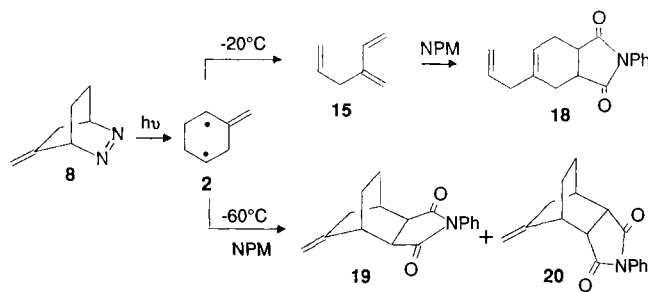
gemeinsame Zwischenstufe nahelegt, ist ein eindeutiger Beweis damit noch nicht gegeben. Den haben wir durch Abfangversuche gesucht.

Wird die Thermolyse von **5** in Gegenwart von SO_2 (155°C , Benzol) vorgenommen, dann werden statt **15** die beiden Sulfone **16** und **17** gebildet. Wie Kontrollversuche

zeigen, entstammt **16** der Reaktion des Umlagerungsproduktes **15** mit SO_2 , während **17** aufgrund seiner Struktur als Abfangprodukt des Diradikals **2** angesprochen werden kann. Diese Vermutung erhält eine überzeugende Stütze durch die Beobachtung, daß **17** auch das Hauptprodukt bei der Thermolyse von **7** in Gegenwart von SO_2 (62°C , Benzol) ist. Als Nebenprodukte werden hier außer dem von **15** sich ableitenden Sulfon **16** zwei Substanzen unbekannter Struktur gebildet (Σ 5–7%).



Wird **8** in Gegenwart von *N*-Phenylmaleimid (NPM) bei -20°C bestrahlt, dann beobachtet man neben den Umlagerungsprodukten des Diradikals das von **15** sich ableitende Diels-Alder-Addukt **18**. Führt man die Photolyse jedoch bei -60°C durch, dann werden zusätzlich **19** und **20** (Σ ca. 5%) gebildet, wobei die Struktur von **19** durch unabhängige Synthese sichergestellt wurde. Diese Verbindungen können aufgrund ihrer Struktur als die Abfangprodukte des Diradikals **2** angesprochen werden. Die Begrenzung der Abfangreaktion auf tiefe Temperaturen dürfte Ausdruck der unterschiedlichen Aktivierungsenergien der Umlagerungs- und Abfangreaktionen des Diradikals **2** sein, wobei die Abfangreaktion als diffusionskontrollierter Prozess mit sinkender Temperatur zunehmend bedeutender werden sollte.



3. Grundzustände

Für die Bestimmung der Bildungsenthalpien der Substrate bieten sich Hydrierwärmemessungen an. Die Hydrierungen erfolgten in Isooctan an Rh/C (**5**, **7**) bzw. Pd/C (**6**, **15**) nach dem in Lit.^[9] beschriebenen Verfahren. Die Ergebnisse der einzelnen Messungen sind in Tab. 7 und die hieraus resultierenden Bildungsenthalpien in Tab. 1 zusammengestellt.

4. Übergangszustände

Ausgehend von den Bildungsenthalpien der Grundzustände können die der Übergangszustände mit Hilfe kineti-

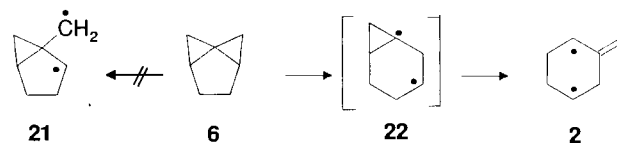
Tab. 1. Hydrier- und Bildungswärmen [kcal mol⁻¹]

Reaktionen	$-\Delta H_{\text{H}}$	ΔH_f^0 [10] (Produkt)	ΔH_f^0 (Edukt)
5 → n-Heptan	98.0±0.2	-44.85±0.22	53.2±0.4
6 → Methyl-cyclohexan	92.5±0.2	-36.98±0.25	55.5±0.4
7 → Methyl-cyclohexan	89.0±0.1	-36.98±0.25	52.0±0.3
15 → 3-Methyl-hexan	84.5±0.2	-45.73±0.47	38.7±0.6

scher Messungen ermittelt werden. Bei den Reaktionen von 5 und 6 konnten wir hierbei auf Untersuchungen von Frey^[3,4] zurückgreifen. Wie orientierende Messungen zeigten, ließen sich die von Frey angegebenen kinetischen Daten unter unseren Bedingungen voll reproduzieren (s. Tab. 2). Als Produkt wird bei der Thermolyse von 5 nur 15 beobachtet. Von den nach Schema 2 ebenfalls möglichen Verbindungen 6 und 7 ist der Bicyclus 7 unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil und entzieht sich daher der direkten Beobachtung, während 6, wie Abb. 3 zeigt, energetisch nicht erreichbar ist.

Bei der Thermolyse von 6 werden nur 5 und 15 erhalten. Auch hier lagert sich das ebenfalls zu erwartende Produkt 7 unter den Thermolysebedingungen bereits schnell in das Trien 15 um. Frey^[4] hatte für die Umlagerung von 6 neben zweistufigen Reaktionswegen über die intermediären Diradikale 21 oder 22 auch die Möglichkeit einer konzertierten Reaktion diskutiert, ohne jedoch eine Entscheidung treffen zu können. Aufgrund der nunmehr vorliegenden Bildungsenthalpie von 6 (s. Tab. 1) ergibt sich für den Übergangszustand TS_{6,5+15} eine Bildungsenthalpie von 90.2 kcal mol⁻¹. Damit scheidet 21 als potentiell intermediäres Intermediat aus, dessen Bildungsenthalpie mit Benson-Inkrementen oder Kraftfeld-Rechnungen zu 95.7 kcal/mol⁻¹ abgeschätzt werden kann. Für 22 ergeben diese Rechnungen einen Wert von 90.4 kcal/mol⁻¹, der dem experimentellen Übergangszustand nahekommt. Die Situation ist damit verschieden von der des Spiropentans, bei der die Bildungsenthalpie der analogen Diradikale deutlich unter der des zu Methylencyclobutan führenden Übergangszustands liegt^[11]. Die Beobachtung der beiden Reaktionsprodukte 5 und 15 legt auf der anderen Seite das Diradikal 2 als gemeinsames Intermediat nahe. Eine Stütze für diese Annahme ergibt sich aus dem Verhältnis der Umlagerungsprodukte sowie ihrer Temperatur- und Druckabhängigkeit. Wie Abb. 3 zeigt, sollte das Diradikal 2 eine Überschußenergie von ca. 20 kcal mol⁻¹ besitzen. Bei Aktivierungsenthalpien von 8.2 bzw. 10.4 kcal mol⁻¹ für die Umlagerungen 2 → 15 und 2 → 5 (s. Tab. 2 bzw. 3) ergibt sich mit einem RRKM-Ansatz (s. exp. Teil) für 155.8 °C für das Produktverhältnis 15/5 eine Druckabhängigkeit, die dem auf *t* = 0 extrapolierten experimentellen Wert sehr nahekommt (s. Tab. 13). Die Temperaturabhängigkeit dieses Produktverhältnisses entspricht weiterhin

nach Korrektur um die konkurrierende sekundäre Umlagerung 5 → 15 der nach Tab. 3 zu erwartenden Enthalpiedifferenz der Übergangszustände TS_{2,5} und TS_{2,15} von 2.2 kcal mol⁻¹.



Die Kinetik der Umlagerung von 7 sowie 8 wurde in der Gasphase bei 100 bzw. 140 °C untersucht, wobei die Apparatur sowie die Meßtechnik gleich der in Lit.^[12] waren. Die Messungen umspannten jeweils einen Temperaturbereich von 50–60 °C, wobei bis zu 10 Geschwindigkeitskonstanten ermittelt wurden, die in den Tab. 8 und 14 aufgelistet sind. Die Thermolyse von 7 führt zu einem Gemisch aus 5 und 15, deren Konzentrationsverhältnis keine Abhängigkeit vom Druck und der Reaktionszeit zeigt. Bei der Thermolyse von 8 werden neben 15 auch 5 und 7 in einem (bei Drucken > 100 Torr) Druck-invarianten Verhältnis gebildet, die unter den Reaktionsbedingungen teilweise zu 15 weiterreagieren. Die aus den Daten der Tabellen 8–19 abgeleiteten Aktivierungsparameter sind in Tab. 2 zusammengestellt, wobei die Fehlerangaben sich auf eine Vertrauensgrenze von 95% beziehen.

Tab. 2. Aktivierungsparameter^{a)}

Reaktion	Ea [kcal mol ⁻¹]	log A	ΔH^\ddagger [kcal mol ⁻¹]	ΔS^\ddagger [cal mol ⁻¹ K ⁻¹]
7 → 15	27.51±0.15	12.85±0.08	26.77±0.15	-2.15±0.37
7 → 5	29.68±1.09	12.58±0.41	28.94±1.09	-3.41±1.87
7 → 5+15	27.63±0.24	12.92±0.12	26.89±0.24	-1.82±0.59
7 → 2s	27.5±0.7	12.92	26.7±0.7	-1.82
6 → 5	37.06±0.80	13.99±0.40	36.19±0.80	2.75±1.84
6 → 15	35.50±0.22	14.19±0.11	34.63±0.22	3.63±0.50
6 → 5+15	35.60±0.30 ^{b)}	14.28±0.14 ^{b)}	34.70±0.30	4.1±0.64
8 → 15+5+7	32.65±0.18	14.30±0.09	31.85±0.18	4.25±0.40
5 → 15+2 ^{c)}	28.45±0.26	9.96±0.10	27.52±0.26	-15.84±0.49
5 → 2	29.2±0.8	10.07	28.3±0.8	-15.29
5 → 15	26.4±0.8	8.61	25.5±0.8	-21.96
2 → 15	9.0±1.2	14.18	8.2±1.2	3.50
2s → 7	8.3±1.5	13.64	7.6±1.5	1.52
2s → 5	9.8±1.5	13.45	9.0±1.5	0.65
2s → 15	8.0±1.5	13.93	7.3±1.5	2.84
2s → 2t	0.0±0.2	7.71	-	-
2t → 2s	1.4±0.2	7.75	-	-

^{a)} Fehlerangaben beziehen sich auf eine Vertrauensgrenze von 95%. – ^{b)} Vgl. Lit.^[3]; *E*_a = 35.7 kcal mol⁻¹; lg *A* = 14.33. – ^{c)} Lit.^[4]

Mit den Bildungsenthalpien der Grundzustände (Tab. 1) und den Aktivierungsparametern der Tab. 2 sind die Bildungsenthalpien von drei der vier die Hyperfläche des Diradikals 2 beschreibenden Übergangszustände gegeben (s. Abb. 3). Die Bildungsenthalpie des fehlenden Übergangszustandes TS_{2,15} kann nicht durch direkte kinetische Messungen bestimmt werden. Akzeptiert man jedoch, daß die einzelnen Substanzen entsprechend Schema 2 über das Di-

radikal **2** miteinander im Gleichgewicht stehen, dann sollte das Diradikal jeweils konkurrierend zu den Produkten **5**, **6**, **7** und **15** reagieren, und aus der Temperaturabhängigkeit der Konkurrenzkonstanten sollten unmittelbar die Enthalpiedifferenzen zwischen den jeweiligen Übergangszuständen abgeleitet werden können.

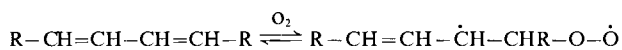
Für die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Konkurrenzkonstanten steht uns mit den kinetischen Daten der Tabellen 8, 12 und 15 und den bei 0 und -70°C durchgeführten Photolysen von **8** und **9** (Tab. 18, 19) ein Temperaturintervall von fast 200°C zur Verfügung. In Tab. 3 sind für die Übergangszustände $\text{TS}_{5,2}$, $\text{TS}_{7,2}$ und $\text{TS}_{2,15}$ die resultierenden Enthalpie-Differenzen aufgelistet, aufgrund derer sich für den Übergangszustand $\text{TS}_{2,15}$ eine Bildungsenthalpie von $78.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ergibt.

Tab. 3. Enthalpieunterschiede [kcal mol^{-1}] zwischen einzelnen Übergangszuständen

Substrat	6	7	8	8 (hv)	9 (hv)
$\text{TS}_{5,2} - \text{TS}_{2,15}$	2.2 ± 0.7	2.2 ± 0.3	2.7 ± 0.3	1.9	1.6
$\text{TS}_{7,2} - \text{TS}_{2,15}$			0.8 ± 0.2	1.0	0.9

5. Bildungsenthalpie von **2**

Für die Bestimmung der Energie-Delle des Diradikals **2** haben wir seine Abfangreaktion mit Sauerstoff herangezogen. Wird die Gasphasen-Thermolyse von **5** in Gegenwart von 10–30 bar Sauerstoff durchgeführt, dann wird die Umlagerung zu **15** von der Bildung von Peroxiden begleitet, wobei die Apparatur sowie Meßtechnik gleich der in Lit.^[13] war. Wie das zeitabhängige Verhältnis von Umlagerungs- zu Abfangprodukten zeigt, wird unter den Reaktionsbedingungen auch **15** langsam von Sauerstoff angegriffen. Eine analoge, jedoch noch deutlich langsamere Reaktion zeigt auch das Substrat **5**, wie durch Vergleich der Abnahmegeschwindigkeit mit und ohne Sauerstoff deutlich wird. Die hier beobachteten Reaktionen von **5** und **15** mit Sauerstoff sind Beispiele einer allgemeinen Reaktion von Polyenen mit Sauerstoff, deren Geschwindigkeit durch die Stabilität der gebildeten Peroxy-Diradikale bestimmt wird^[13].



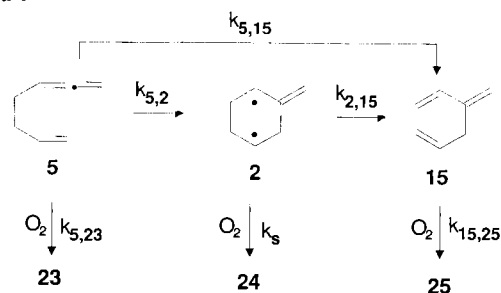
Die Auswertung der Abfang-Experimente erfolgte in der Weise, daß der nach Schema 3 simulierte Reaktionsverlauf mit einer Simplex-Routine^[14] an die in Tab. 16 zusammengestellten Daten angepaßt wurde, wobei im Hinblick auf die Ergebnisse bei 1,2,6,7-Octatetraen^[2] auch ein Reaktionskanal für die konzentrierte Cope-Umlagerung $5 \rightarrow 15$ berücksichtigt wurde. Für die Geschwindigkeit der Reaktion des Diradikals mit Sauerstoff wurde als stoßkontrollierte Reaktion ein Wert von $k_s = 8.55 \cdot 10^8 \cdot \sqrt{T}^{[15]} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ und für die Summe aus $k_{5,2} + k_{5,15}$ der von Frey^[4] ermittelte Wert für $5 \rightarrow 15$ gesetzt.

Trägt man das Verhältnis des Umlagerungsproduktes **15** zu dem vom Diradikal **2** abgeleiteten Peroxid **24** (U/A) ge-

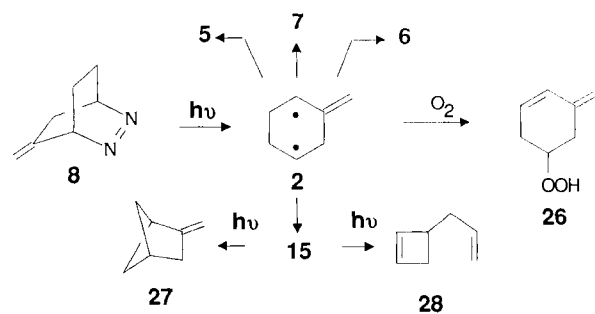
gen die inverse Sauerstoffkonzentration auf (s. Abb. 1), dann ergeben sich für die Peroxidkurven Achsenabschnitte. Ca. 40–50% aller Allenmoleküle entkommen auch bei unendlich hoher Sauerstoffkonzentration der Abfangreaktion, womit angezeigt wird, daß auch hier neben der zweistufigen eine konzentrierte Cope-Umlagerung stattfindet. Aus der Temperaturabhängigkeit dieser Achsenabschnitte ergeben sich die in Tab. 2 aufgelisteten Aktivierungsparameter für die konzentrierte Cope-Umlagerung $5 \rightarrow 15$.

Im Hinblick auf die Annahmen, die bei der Abschätzung von k_s gemacht wurden^[15], ist die durch Simulation ermittelte Geschwindigkeitskonstante $k_{2,15}$ bezüglich ihres Absolutwertes mit einem größeren Unsicherheits-Intervall behaftet. Als stoßkontrollierte Reaktion ist die Temperaturabhängigkeit der Bildung von **24** jedoch durch eine Wurzel-Beziehung eindeutig gegeben, so daß die aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten $k_{2,15}$ abgeleitete Aktivierungsenergie in Tab. 2 und die hieraus abgeleitete Energiedelle des Diradikals korrekt beschrieben wird.

Schema 3



Das aus der Abfangreaktion des Diradikals **2** resultierende Peroxid **24** ist unter den Reaktionsbedingungen ($150-200^{\circ}\text{C}$) nicht stabil. Um Aussagen zu seiner Struktur zu erhalten, wurde die Diazaverbindung **8** bei -50°C in Gegenwart von Sauerstoff bestrahlt. In Abwesenheit von Sauerstoff führt die Reaktion neben den Stabilisierungsprodukten des Diradikals [**5**, **6** (nur bei 256 nm), **7**, **15**] zu zwei von **15** sich ableitenden Folgeprodukten (**27**, **28**)^[16]. In Gegenwart von Sauerstoff wird neben diesen Verbindungen jetzt als Hauptprodukt das Peroxid **26** neben mehreren nicht identifizierten, sehr labilen Substanzen gebildet. Die Struktur von **26** ist durch die spektroskopischen Daten und die Produkte der katalytischen Hydrierung, *cis*- und *trans*-3-Methylcyclohexanol, gesichert. Es liegt nahe, **24** mit dem Peroxid **26** zu identifizieren.



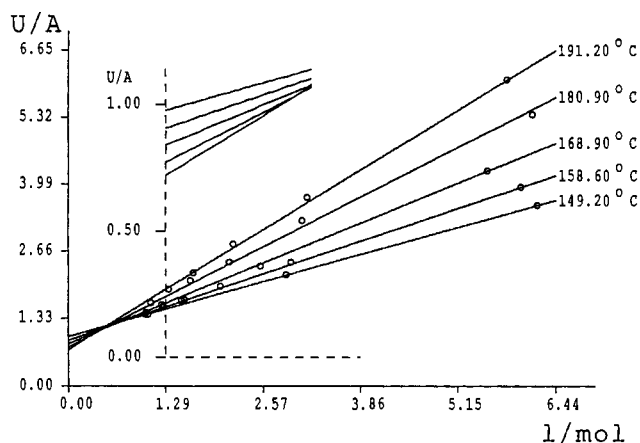


Abb. 1. Sauerstoffabhängigkeit von Umlagerungs-/Abfang-Produkten (U/A) bei der Thermolyse von 5

Analoge Versuche zu den Sauerstoff-Abfangexperimenten wurden auch mit SO_2 in Benzol-Lösungen vorgenommen. Auch hier ergibt sich bei 155.6°C bei der Auftragung des Verhältnisses von Abfang- zu Umlagerungsprodukten (17/16) gegen die inverse SO_2 -Konzentration ein Achsenabschnitt (s. Abb. 2), der qualitativ mit dem in Abb. 1 übereinstimmt. Die quantitative Auswertung dieser Messungen ist jedoch durch konkurrierende Toluol- und Polymerenbildung erschwert und gestattet nicht, die Temperaturabhängigkeit der Abfangkurven mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen.

Ein zweiter Punkt für die Abfangkurve konnte jedoch mit 7 als Substrat erhalten werden. Thermolyse bei 62.5°C in Benzol-Lösungen und unterschiedlichen SO_2 -Konzentrationen liefert die in Abb. 2 dargestellte Abfangkurve. Auch hier ist die Auswertung durch die Bildung von Nebenprodukten nicht sehr präzise.

Aus der Temperaturabhängigkeit der bei 155.6 und 62.5°C ermittelten Abfangkurven (s. Abb. 2) ergibt sich für die Differenz der Aktivierungsenergien von Umlagerungs- und Abfangreaktionen ein Wert von $\Delta E_a = 6.9 \text{ kcal mol}^{-1}$. Unterstellt man für die Abfangreaktion eine diffusionskontrollierte Reaktion, dann ergibt sich hierfür mit der Debye-Einstein-Beziehung eine Aktivierungsenergie von $E_a(\text{Diff}) = 2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[17]. Hiermit resultiert für die Enthalpie-Delle des Diradikals 2

$$\Delta H(109^\circ\text{C}) = \Delta E_a + E_a(\text{Diff}) - RT = 8.6 \text{ kcal mol}^{-1},$$

die dem Wert aus den Sauerstoff-Abfang-Experimenten ($8.2 \text{ kcal mol}^{-1}$) nahekommt.

Ausgehend von dem Übergangszustand $\text{TS}_{2,15}$ führt die aus den Abfangexperimenten abgeleitete Energiedelle von $8.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ zu einer Bildungsenthalpie des Diradikals 2 von $\Delta H_f^\circ = 78.0 - 8.2 = 69.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ (s. Abb. 3), der in Tab. 4 theoretische Erwartungswerte gegenübergestellt sind. Der experimentelle Wert wird vom MM2ERW-Kraftfeld^[19] ausgezeichnet reproduziert, und sogar mit der einfachen C-H-Dissoziations-Methode^[20] kommt man dem experimentellen Wert sehr nahe. Umso überraschender ist der weit

abweichende AM1-Wert^[23], wobei die zugehörige Geometrie der Kraftfeld-Geometrie sehr nahe kommt.

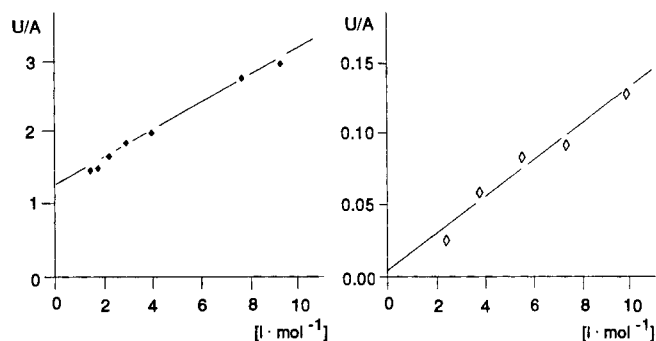


Abb. 2. SO_2 -Abhängigkeit des Verhältnisses von U/A bei der Thermolyse von 5 (◆, 155.6°C) und 7 (◇, 62.5°C)

Tab. 4. Erwartungswerte für die Bildungsenthalpie [kcal mol^{-1}] des Diradikals 2

Methode	exp. diese Arbeit	C-H - Dissoziation	MM2ERW- Kraftfeld ^[19]	AM1 ^[23]
ΔH_f°	69.8	70.51 ^[20]	69.84	Triplet: 45.46 Singulett: 45.53

6. Cope Umlagerung 5 → 15

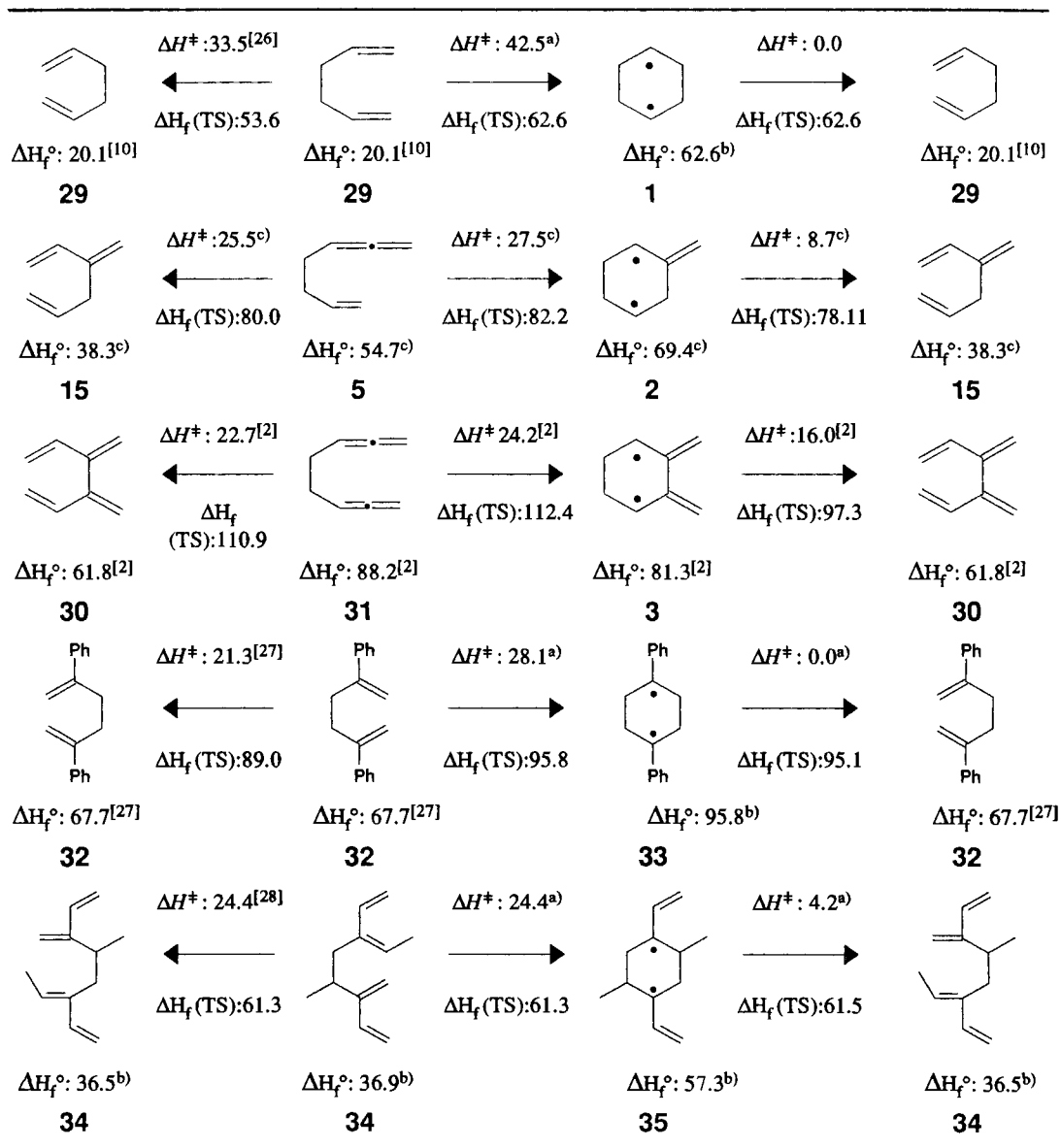
Die Konkurrenz von konzertierten und nichtkonzertierten Reaktionswegen bei [3.3]-sigmatropen Reaktionen wurden erstmalig bei der Cope-Umlagerung des 1,2,6,7-Octatetraens (31) beobachtet^[2], wobei offenblieb, welche Faktoren für den konzertierten und welche für den zweistufigen Reaktionskanal bedeutsam sind. Mit dem nunmehr vorliegenden zweiten Beispiel 5 → 15 soll durch Vergleich mit der Cope-Reaktion des 1,5-Hexadiens (29) sowie den Phenyl- und Vinyl-substituierten Derivaten 32 und 34 versucht werden, hier eine Antwort zu finden.

Wie Tab. 5 zeigt, nehmen die Aktivierungsenthalpien der konzertierten und nichtkonzertierten Reaktionswege mit steigender Zahl von Allen-Einheiten ab. Bei den konzertierten Reaktionen läßt sich dieser Gang im Sinne des Hammond-Postulates^[24] mit der zunehmenden Destabilisierung der Edukte verstehen. Jeweils die Hälfte der Reaktionsenthalpie-Differenz wird im Übergangszustand frei. Die Übergangszustands-Resonanzenergie^[25] wird augenscheinlich von der Substitution nicht nennenswert tangiert.

Bei den nichtkonzertierten Reaktionen von 5 und 31 liegt der geschwindigkeitsbestimmende Übergangszustand um 13 bzw. 30 kcal mol^{-1} über der Energie der resultierenden Diradikale 2 bzw. 3. Das entspricht in erster Näherung der Delokalisations-Energie dieser Diradikale und deutet an, daß im Übergangszustand die Allen-Geometrie mit der orthogonalen Anordnung der π -Orbitale weitgehend erhalten ist. Die zunehmend kleiner werdenden Aktivierungsschwellen sind hier, wie bei den konzertierten Reaktionen, vorrangig durch die Destabilisierung der Edukte bedingt.

Wie Tab. 5 zeigt, nimmt die Aktivierungsenergie für die Ringöffnung der intermediären Diradikale mit zunehmender

Tab. 5. Vergleich von konzertierten und zweistufigen Cope-Umlagerungen



^{a)} Hypothetischer Wert, adjustiert am Kraftfeld-Wert des zugehörigen Diradikals. — ^{b)} Kraftfeld-Wert (MM2ERW^[19]). — ^{c)} Diese Arbeit.

Stabilisierung der Diradikale zu. Auch dieser Trend läßt sich formal im Sinne des Hammond-Postulats^[24] verstehen. Die Reaktionsenthalpien werden beim Übergang von **1** nach **3** zunehmend kleiner ($\Delta H_R = 42.5, 31.1, 19.5 \text{ kcal mol}^{-1}$), und der Übergangszustand rückt entsprechend mehr und mehr vom Diradikal fort. Die Enthalpiedifferenz zwischen Übergangszustand und Produkt bleibt dabei annähernd konstant ($\Delta H^\ddagger = 42.5, 38.8, 35.5 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Der Grund für die mit zunehmender Stabilisierung des Diradikals größer werdende Energiedelle liegt einmal in der zunehmenden Planarisierung der Moleküle. Immer mehr Energie ist erforderlich, um die aus der Stereochemie sich ableitende Sesselkonformation für den Übergangszustand der Ringöffnung^[29] zu erreichen. Nach Kraftfeld-Rechnun-

gen (s. Tab. 6) sind hierzu 7.6 (**2**) bzw. 9.3 (**3**) kcal mol^{-1} aufzubringen.

Tab. 6. Bildungsenthalpien [kcal mol^{-1}] von Grundzustands- und Sesselkonformationen der Diradikale **1–3**^{a)}

Konformation	1	2	3
Grundzustand	63.7	69.4	80.3
Sessel-Geometrie ^{b)}	64.0	77.0	89.6

^{a)} MM2ERW-Kraftfeld^[19]. — ^{b)} Torsionswinkel: 2–1–6–5 und 3–4–5–6 = 60°.

Ein weiterer Grund für die größer werdenden Energiedellen beim Übergang von **1** nach **3** liegt in der Grundzustands-Multiplizität, die in beiden Fällen ein Triplett-Zustand ist. Die Ringöffnung erfordert den Übergang in den Singulett-Zustand, für den mit größer werdender Wechselwirkung zwischen den Radikalen ein zunehmend größer werdender Energiebetrag aufzuwenden ist. Wie in Kap. 7 gezeigt wird, beträgt die Singulett-Triplett-Aufspaltung bei **2** 1.4 kcal mol⁻¹ und kann bei **3** auf 7–8 kcal mol^[30] abgeschätzt werden.

Die Cope-Umlagerung von **5** und **31** unterscheidet sich durch die tiefen Energiedellen der intermediären Diradikale **2** und **3** grundlegend von anderen [3,3]-sigmatropen Umlagerungen. Auch wenn eine vergleichbare Stabilisierung der hypothetischen intermediären 1,4-Cyclohexadiyle durch Phenyl- (**32**) oder Vinylgruppen (**34**) vorliegt, ist es hier bisher nicht gelungen, den zweistufigen Verlauf durch Abfangreaktionen experimentell nachzuweisen^[31]. Im Gegensatz zu den Allengruppen begünstigen die Phenyl- und Vinylgruppen nicht nur den zweistufigen Reaktionskanal, sondern stabilisieren auch den Übergangszustand der konzertierten Reaktion (12.2 bzw. 9.1 kcal mol⁻¹, s. Tab. 5), womit die enthalpische Begünstigung der zweistufigen Cope-Umlagerung entfällt (**32**) oder sehr klein wird (**34**). Unbeschadet dieser ungünstigen Konkurrenzsituation ist das Scheitern der Abfangversuche von **33** und **35** durch die geringe kinetische Stabilität dieser Diradikale bedingt. Hier fehlen die bei **2** und **3** beobachteten hohen Konformations- und Multiplizitäts-Barrieren, so daß Abfang-Experimente nur bei sehr hohen Sauerstoff-Konzentrationen erfolgreich sein dürften.

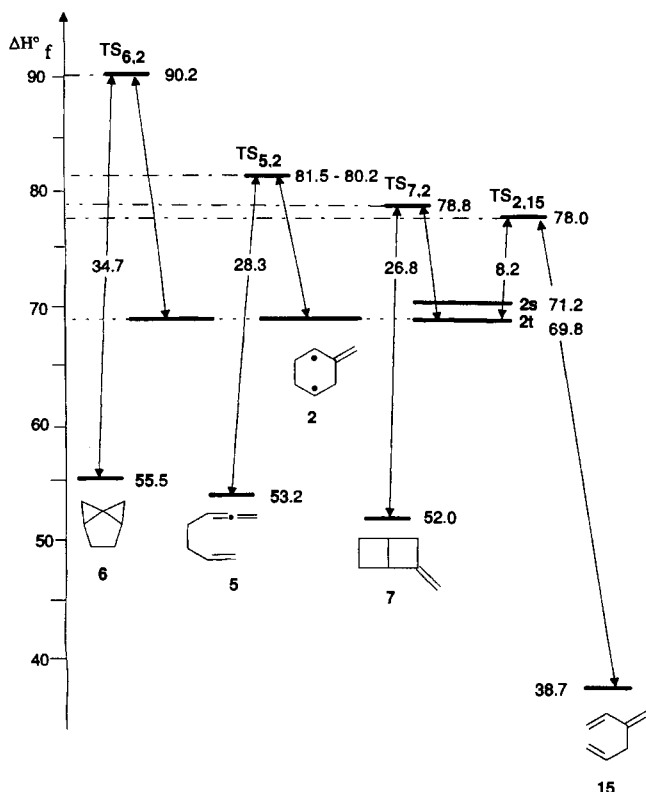


Abb. 3. Hyperfläche [kcal mol⁻¹] des Diradikals **2**

7. Multiplizität

Informationen über die Grundzustands-Multiplizität des Diradikals **2** haben wir durch ESR-Messungen gesucht. Bei der Photolyse von **9** in einer Argonmatrix bei 22.4 K wurde das in Abb. 4 wiedergegebene ESR-Spektrum erhalten, das wir als Überlagerung eines Dublett-Signals mit dem eines typischen Triplett-Signals interpretieren, aus dem sich die Nullfeld-Parameter zu $|D|/(hc) = 0.01901$ und $|E|/(hc) = 0.00049$ cm⁻¹ ergeben. Der aus dem *D*-Wert berechnete mittlere Abstand der Elektronen von 3.86 Å steht mit der Struktur des Diradikals **2** im Einklang. Für die Signalintensität wurde zwischen 22 und 35 K strenge Linearität gegen $1/T$ beobachtet, was mit einem Triplett-Grundzustand im Einklang steht. Das Halbfeldsignal ist mit geringer Intensität bei 169.3 mT zu beobachten.

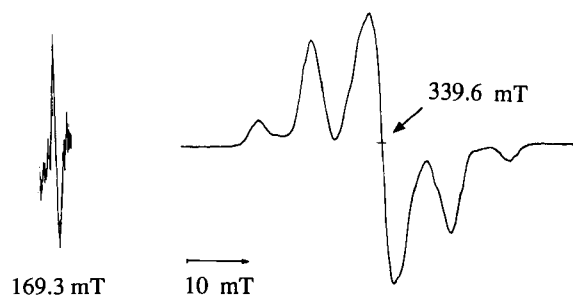


Abb. 4. ESR-Spektrum von **2** bei 22.4 K, erhalten nach Bestrahlung einer Argonmatrix von **9** mit UV-Licht der Wellenlänge 330 nm

8. Singulett-Triplett-Aufspaltung

Um eine Aussage über die Größe der Singulett-Triplett-Aufspaltung des Diradikals **2** zu gewinnen, haben wir Sauerstoff-Abfang-Experimente durchgeführt. Wie mehrfach gezeigt wurde^[30], gelingt eine kinetische Differenzierung zwischen den Spin-Isomeren jedoch nur dann, wenn der Abfang der Diradikale bei niedriger Sauerstoff-Konzentration erfolgt. Damit scheidet **5** als Substrat aus, da hier Sauerstoffdrucke von 10–30 bar erforderlich sind, um zu meßbaren Abfanggeschwindigkeiten zu kommen (s. Kap. 5).

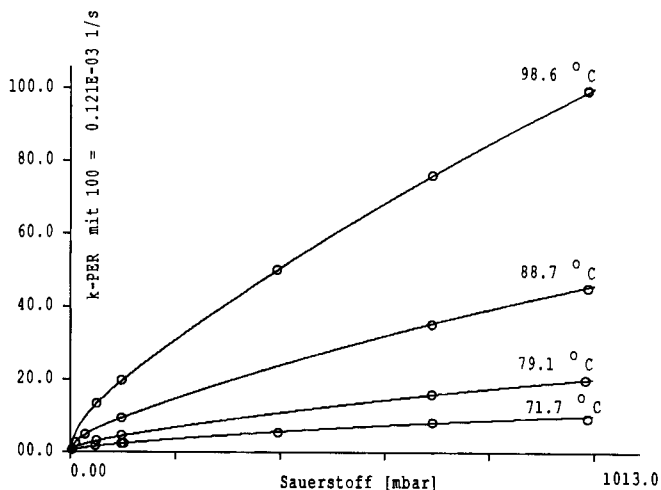


Abb. 5. Sauerstoffabhängigkeit von k_{per} bei der Thermolyse von **7**

Sehr viel günstiger sind die Verhältnisse bei der Thermolyse von **7**. Wie Abb. 5 zeigt, ergibt sich hier zwischen 70 und 100°C eine nichtlineare Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Peroxidbildung von der Sauerstoff-Konzentration. Dieser Kurvenverlauf läßt sich mit den in Schema 4 formulierten Reaktionen simulieren. Für die unter den Reaktionsbedingungen sehr langsam verlaufenden Reaktionen von **15** und **5** mit Sauerstoff wurden hierbei die zuvor bestimmten Geschwindigkeitskonstanten $k_{15,25}$ bzw. $k_{5,23}$ verwendet.

In Übereinstimmung mit diesem Reaktions-Schema beobachtet man bei Zugabe von SF_6 einen Anstieg der Peroxidbildung als Folge der jetzt erhöhten ISC-Geschwindigkeit. Diese Abhängigkeit der Abfanggeschwindigkeit von der SF_6 -Konzentration ist in Abb. 6 für einen Sauerstoffdruck von 100 mbar und einer Temperatur von 79°C dargestellt, wobei die ausgezogene Kurve den mit Schema 4 simulierten Erwartungswert darstellt.

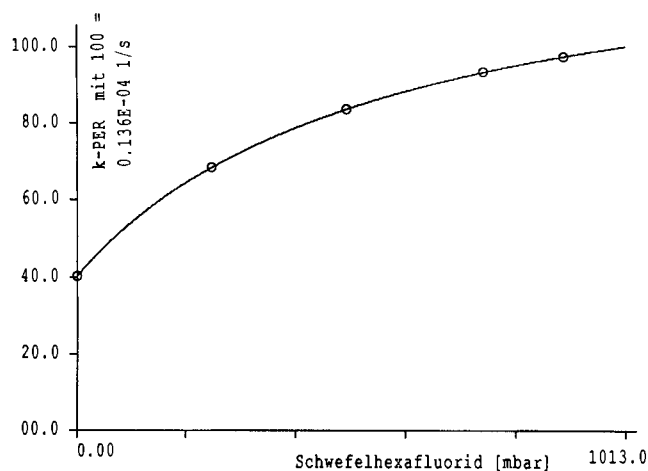


Abb. 6. Abhängigkeit der Peroxidbildung von der SF_6 -Konzentration bei 100 mbar O_2 und 79°C

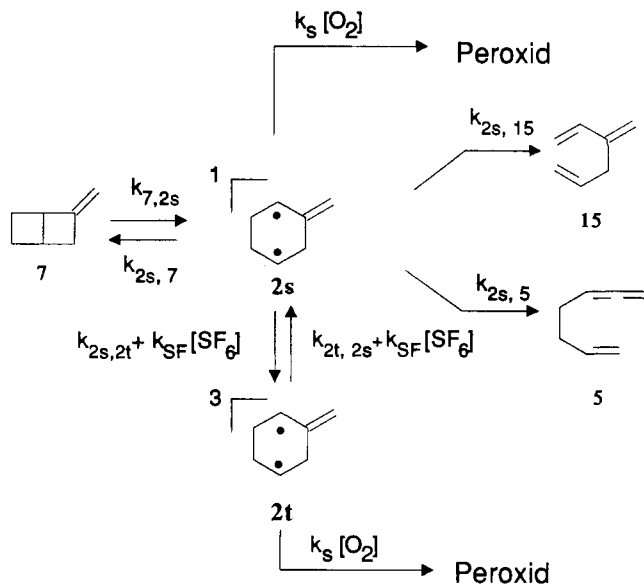
Die Annahme einer Sauerstoff-katalysierten ISC-Reaktion ist im Hinblick auf den Ansatz einer stoßkontrollierten Geschwindigkeit für die Reaktion der Diradikale mit Sauerstoff überflüssig und führt auch nicht zu einer Verbesserung der Anpassung an die experimentellen Daten.

Die Auswertung der Abfangreaktion erfolgte in der Weise, daß die in Schema 4 formulierte Reaktion an die in Tab. 20 aufgelisteten Daten angepaßt wurde, wobei für die Optimierung eine Simplex-Routine^[14] verwendet wurde. Die resultierenden Aktivierungsparameter sind in Tab. 2 aufgeführt, wobei die für das Triplett resultierende Energiedelle (**2t** → **15**) innerhalb der Fehlergrenze mit dem zuvor ermittelten Gleichgewichts-Wert (**2** → **15**) übereinstimmt. Wie die Aktivierungsenergien der ISC-Geschwindigkeiten zeigen, stellt das Triplett-Diradikal **2t** in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der ESR-Messungen den Grundzustand dar, der 1.4 kcal mol⁻¹ unter dem Singulett **2s** liegt.

Wie in Kap. 5 ausgeführt, sind auch hier die aus den Abfangexperimenten abgeleiteten A-Faktoren mit einem

größeren Unsicherheits-Intervall behaftet und dürften eine nur eingeschränkte Signifikanz besitzen.

Schema 4



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

Experimenteller Teil

1. Hydrierwärme-Messungen

Kalorimeter, Meßmethode sowie Genauigkeit sind in Lit.^[9] beschrieben, die Daten der einzelnen Messungen in Tab. 7 zusammengestellt. Die Daten sind entsprechend Lit.^[32] um die Lösungswärme-Effekte korrigiert, nicht jedoch um die Beiträge aus den Verdampfungswärmen.

Tab. 7. Daten der Hydrierwärme-Messungen

Substrat	Titrgeschw. ^{a)}	Katalysator ^{b)}	H_2 -Verbr. ^{c)}	Energie ^{d)}	$-\text{H}_\text{H}^{\text{e)}$	$-\Delta\text{H}_\text{H}^{\text{e, f)}$
5	0.5577	0.0523 ^{ba)}	0.1668	5.4760	98.49	
5	0.5824	0.0772 ^{ba)}	0.1740	5.6962	98.21	
5	0.6794	0.0541 ^{ba)}	0.2031	6.6475	98.19	98.0±0.2 ^{fa)}
6	0.6432	0.3886 ^{ba)}	0.1284	5.9247	92.29	
6	0.6209	0.5049 ^{ba)}	0.1236	5.7235	92.61	92.5±0.2 ^{fb)}
7	0.6780	0.0996 ^{ba)}	0.1345	5.9805	88.93	
7	0.6780	0.0996 ^{ba)}	0.1350	6.0068	88.99	88.9±0.1 ^{fb)}
15	0.6194	0.0496 ^{bb)}	0.1848	5.2280	84.87	
15	0.6194	0.0542 ^{ba)}	0.1850	5.2213	84.67	84.8±0.2 ^{fc)}

^{a)} [mol · s⁻¹ · 10⁷]. — ^{b)} [g]. — ^{c)} [mol · s⁻¹ · 10⁶]. — ^{d)} [kcal · s⁻¹]. — ^{e)} [kcal · mol⁻¹]. — ^{f)} Korrigiert um Lösungswärme-Effekte. — ^{ba)} Pd/C (5%). — ^{bb)} Rh/C (5%). — ^{fa)} 100% n-Heptan. — ^{fb)} 100% Methylcyclohexan. — ^{fc)} 100% 3-Methylhexan.

2. Kinetische Messungen

Die kinetischen Messungen in der Gasphase wurden mit der in Lit.^[12] beschriebenen Apparatur und mit der dort angegebenen Meßtechnik vorgenommen. Die Auswertung erfolgte in den Fällen, in denen keine Geschwindigkeitskonstanten angegeben werden, durch Simulation, wobei die gesuchten Aktivierungsparameter direkt mit einer Simplex-Routine^[14] an den jeweils alle Temperaturen umfassenden Satz von Meßdaten angepaßt wurde.

Die SO₂-Abfangexperimente in Lösung wurden mit der Ampullen-Technik vorgenommen, wobei 2 ml große Ampullen mit jeweils 1.0 ml einer Benzol-StammLösung aus Substrat und GC-Standard gefüllt wurden, in die dann eine definierte Menge SO₂ einkondensiert wurde. Für die Thermolyse stand ein Thermostat mit einer Temperaturkonstanz besser als $\pm 0.1^\circ\text{C}$ zur Verfügung. Die Produktzusammensetzung wurde über eine kombinierte GC- (Kohlenwasserstoffe)/HPLC-Analytik (Sulfone) bestimmt.

Thermolyse von 7: Die Gasphasen-Thermolyse von 7 führt zu zwei Produkten, die durch Vergleich mit authentischen Proben als 3-Methylen-1,5-hexadien (15) und 1,2,6-Heptatrien (5) identifiziert wurden. Die Konzentrationsverhältnisse der Produkte waren zeitunabhängig, und die beobachteten Konzentrationsänderungen gehorchten einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 8 aufgelistet.

Tab. 8. Geschwindigkeitskonstanten der Thermolyse von 7^[8]

T [°C]	70.59	81.69	92.19	102.48	112.76	123.23
$k_{7,15} \cdot 10^5 [\text{s}^{-1}]$	2.287	8.089	24.83	70.640	188.96	476.84
$k_{7,5} \cdot 10^5 [\text{s}^{-1}]$	0.479	2.037	6.811	22.055	58.921	152.42
$k_{7,5+15} \cdot 10^5 [\text{s}^{-1}]$	2.282	8.041	24.96	72.106	191.87	483.07

Die SO₂-Abfangversuche bei der Thermolyse von 7 führten neben den Umlagerungsprodukten (5, 15) und den Sulfonen (16, 17) zu nicht identifizierten Verbindungen, die bei Blindversuchen mit 5, 15, 16 und 17 nicht gebildet werden, und von denen daher unterstellt wurde, daß sie sich direkt von 7 ableiten und das Verhältnis der Abfangprodukte nicht verändern. Die Thermolysen wurden jeweils bei 62.5°C mit einer Substratkonzentration von 27.82 mmol l⁻¹ über 50400 s durchgeführt. Die resultierende Produktzusammensetzung ist in Tab. 9 aufgeführt. Eine quantitative HPLC-Trennung der Sulfone gelang mit einer RP 18 – 3µ-Säule mit Wasser/Acetonitril (91:9).

Tab. 9. Daten der Lösungs-Thermolyse von 7 in Gegenwart von SO₂

SO ₂ [mol/l]	7 [%]	5 [%]	15 [%]	16 [%]	17 [%]	15+16 17
0.000	28.58	69.69	1.73	0.00	0.00	-
0.106	25.34	4.70	0.00	3.08	60.91	0.128
0.139	25.43	3.30	0.00	2.48	63.90	0.090
0.189	25.45	2.22	0.00	3.25	65.47	0.084
0.251	26.30	1.51	0.00	2.77	64.68	0.066
0.429	25.08	0.63	0.00	0.93	66.43	0.024

Thermolyse von 7a: Die Thermolyse erfolgte in der Gasphase in der in Lit.^[12] beschriebenen Apparatur. Die Produktverteilung

wurde gaschromatographisch und das *exo-endo*-Verhältnis durch ²H-NMR-Spektroskopie bestimmt.

Tab. 10. Produktverteilung bei der Thermolyse von 7a bei 81.5°C^[8]

Zeit [s]	7a [%]	7 [%]	15 [%]	5 [%]
0	100.00	0.00	0.00	0.00
4170	52.45	11.51	34.86	1.18
10590	29.48	12.04	56.73	1.75

Thermolyse von 6: Die Kinetik der Umlagerung von 6 wurde in Gegenwart von 600 Torr SF₆ als Stoßpartner gemessen. Die Umlagerungsprodukte 5 und 15 zeigen ein zeitabhängiges Konzentrationsverhältnis (s. Tab. 12). Die hieraus abgeleiteten Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung für die Abnahme des Substrates sind in Tab. 11 zusammengestellt.

Tab. 11. Geschwindigkeitskonstanten der Thermolyse von 6

T [°C]	145.37	151.21	156.56	168.72	174.75	186.74
$k_{6,15+5} \cdot 10^5 [\text{s}^{-1}]$	5.00	9.15	15.3	47.7	82.7	242.0

Tab. 12. Daten der Thermolyse von 6

Temp [°C]	Zeit [s]	6 [%]	5 [%]	15 [%]
145.37	150	99.37	0.15	0.49
	1600	92.69	0.77	6.54
	4000	82.73	1.46	15.81
	7150	70.29	2.52	27.19
	12950	53.19	3.95	42.86
	17100	43.37	4.58	52.05
151.21	160	98.82	0.23	0.95
	1400	88.75	1.08	10.17
	3600	72.72	2.64	24.64
	7700	50.37	4.30	45.32
	11300	36.40	5.33	58.28
	11900	34.46	5.40	60.13
156.56	160	97.76	0.70	1.54
	1000	86.65	1.60	11.75
	2600	67.96	3.39	28.65
	4600	50.21	4.82	44.97
	6300	38.88	5.63	55.50
	8900	26.08	6.36	67.56
168.72	10000	22.14	6.47	71.39
	150	94.47	0.91	4.48
	650	75.64	2.48	21.88
	1850	42.73	5.52	51.75
	2700	28.55	6.61	64.85
	3600	18.54	7.05	74.42
174.75	3990	15.37	7.19	77.43
	150	91.36	1.22	7.42
	1050	43.82	5.87	50.31
	1450	31.78	6.61	61.61
	1900	21.67	7.56	70.78
	2450	14.00	7.52	78.48
186.74	100	85.38	1.54	13.08
	450	38.24	6.07	55.69
	800	16.32	7.73	75.95
	1150	6.96	7.97	85.07

Thermolyse von 8: Die Kinetik der Zersetzung von 8 wurde in Gegenwart von 200 Torr SF₆ als Stoßpartner gemessen. Die Reak-

tionsprodukte 5, 7 und 15 zeigen ein zeitabhängiges Konzentrationsverhältnis (s. Tab. 15). Die hieraus sich ergebenden Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung für die Abnahme des Substrats sind in Tab. 14 aufgelistet.

Thermolyse von 5: Die Sauerstoff-Abfang-Kinetik von 5 wurde mit der in Lit.^[13] beschriebenen Apparatur und mit der dort angegebenen Meßtechnik vorgenommen. Die einzelnen Meßdaten sind in Tab. 16 aufgelistet.

Tab. 13. Vergleich der experimentellen und berechneten Druckabhängigkeit der auf $t = 0$ extrapolierten Produktverteilung bei der Thermolyse von 6 bei 155.8°C

SF ₆ [Torr]	707.3	109.3	50.5	9.8	3.9	0.1
15/5 exp.	10.05	9.98	9.89	9.47	9.34	9.20
15/5 ber.	11.10	9.55	9.38	9.23	9.23	9.23

Tab. 14. Geschwindigkeitskonstante der Thermolyse von 8

T [°C]	112.85	124.50	133.62	144.16	155.95	167.35
k _{8,5+7+15} · 10 ⁵ [s ⁻¹]	6.5321	22.621	57.113	158.25	463.99	1272.2

Tab. 15. Daten der Thermolyse von 8

Temp [°C]	Zeit [s]	8 [%]	5 [%]	7 [%]	15 [%]
112.85	100	98.96	0.00	0.19	0.85
	1200	92.15	0.12	0.59	7.14
	2900	82.45	0.31	0.60	16.64
	7600	60.59	0.77	0.42	38.22
	13700	40.74	1.13	0.27	57.86
	16900	33.08	1.25	0.21	65.46
	18800	29.20	1.33	0.19	69.28
124.50	21800	23.95	1.48	0.15	74.42
	100	97.55	0.00	0.35	2.10
	600	87.05	0.25	0.72	11.98
	1600	69.47	0.61	0.60	29.32
	2600	55.30	0.94	0.48	43.28
	3600	44.23	1.17	0.38	54.22
	5200	30.86	1.45	0.22	67.47
133.62	6200	24.55	1.61	0.22	73.62
	8200	15.54	1.81	0.10	82.55
	10700	8.91	1.92	0.07	89.10
	12700	5.63	1.96	0.00	92.41
	100	94.77	0.07	0.68	5.09
	600	70.77	0.63	0.72	27.88
	1100	53.21	1.04	0.56	45.19
144.16	1600	40.10	1.31	0.41	58.18
	2100	29.96	1.61	0.28	68.15
	2600	22.58	1.76	0.24	75.42
	3100	16.98	1.90	0.17	80.95
	3600	12.71	2.00	0.13	85.16
	4170	9.69	2.02	0.09	88.20
	100	85.26	0.32	0.95	13.47
155.95	600	38.64	1.55	0.48	59.33
	1100	17.46	2.07	0.20	80.27
	1600	8.07	2.28	0.08	89.57
	2100	3.59	2.35	0.00	94.06
	2800	1.16	2.42	0.00	96.42
	100	62.52	1.00	0.93	35.55
	500	9.79	2.43	0.15	87.63
1300	900	1.54	2.67	0.00	95.79
	1300	0.37	2.66	0.00	96.97

Tab. 16. Daten der Thermolyse von 5 in Gegenwart von Sauerstoff

Temp. [°C]	Sauerstoff [mol l ⁻¹]	Zeit [s]	5 [%]	15 [%]	Temp. [°C]	Sauerstoff [mol l ⁻¹]	Zeit [s]	5 [%]	15 [%]
149.2	0.1452	0	98.71	1.29	180.9	0.8440	0	95.85	4.15
		10800	80.45	14.08			3700	66.56	16.84
		14400	75.63	17.57			5600	55.12	20.55
		18000	70.54	21.04			7500	45.84	23.54
		21600	66.05	24.44			9400	38.01	25.63
		25500	61.49	27.23			11300	32.32	26.82
	0.3133	28800	58.20	29.84		13200	26.83	27.60	
		0	98.65	1.35		15100	22.40	28.01	
		7200	84.79	9.34		17000	19.09	28.12	
		10800	79.36	12.59		18900	15.60	28.29	
		18000	70.15	18.57		0	92.49	7.51	
		21600	64.96	21.54		1850	64.72	29.44	
0.5980	28800	56.93	26.09	3700	45.88	44.40			
	32400	53.22	28.18	7400	23.26	62.62			
	0	98.56	1.44	9250	16.25	66.63			
	3600	91.31	5.15	11100	11.56	69.79			
	7200	85.57	8.61	0	91.62	8.38			
	10800	79.77	11.70	1800	65.30	28.98			
	0.8828	14400	73.96	14.53	3600	46.81	43.22		
		18000	69.15	17.07	5400	33.28	52.83		
		21600	64.26	19.26	7200	23.65	59.47		
		25200	59.86	21.37	9000	16.80	63.73		
		32400	52.09	24.74	10800	12.15	66.95		
		0	98.55	1.45	0	92.64	7.36		
3600		92.35	4.99	1800	64.95	25.72			
158.6		10800	79.38	10.95	3600	45.58	37.81		
		15200	73.28	13.73	5400	32.21	45.63		
		18000	69.31	15.81	7200	22.72	50.21		
		0.4457	21600	64.38	17.53	10850	11.21	54.83	
			29200	54.98	20.81	0	91.90	8.10	
	0		97.48	2.52	1800	62.78	24.38		
	3600		83.15	10.90	3600	43.38	34.65		
	10800		63.71	23.61	5400	29.92	40.50		
	14400		55.88	29.17	7200	21.35	44.05		
	0.8212	0.3064	0	97.73	2.27	9000	14.93	45.20	
			3600	83.97	10.16	10850	9.96	45.53	
			7200	72.72	16.98	0	92.82	7.18	
10800			63.66	22.26	1800	64.30	23.02		
14400			55.56	27.03	3600	43.73	31.70		
18000			47.69	30.60	5450	29.52	36.41		
0.45563		21600	41.30	33.46	7300	20.19	38.37		
		25200	35.84	36.10	9150	13.87	39.47		
		28800	31.07	38.05	0	91.58	8.42		
		0	97.70	2.30	1850	58.18	21.02		
		3800	83.58	10.26	3700	38.35	26.73		
		7200	72.55	16.16	5550	25.47	28.90		
0.5850	15300	52.57	25.97	7400	16.90	29.46			
	18000	47.36	28.04	9100	11.48	29.16			
	21600	40.74	30.62	11100	7.85	28.03			
	25200	35.18	32.59	0	85.15	14.85			
	27700	31.77	33.24	925	58.08	33.84			
	32000	27.25	35.33	1950	39.85	48.10			
	0.7234	0	97.64	2.36	2875	28.58	56.45		
		3600	83.33	9.54	3800	19.93	61.93		
		7200	71.57	15.33	4725	14.11	65.93		
		13400	56.10	22.38	0	86.97	13.03		
		20000	42.59	27.50	925	60.92	30.64		
		23600	36.28	29.14	1850	42.32	42.23		
26200		32.80	30.11	2675	31.14	48.58			
0.8636		28800	29.19	31.09	3700	20.68	53.96		
		0	97.32	2.68	4625	14.43	56.24		
		3600	82.47	9.73	0	87.75	12.25		
		10800	60.63	19.14	925	57.32	27.77		
		14400	51.90	21.94	1850	39.52	37.18		
	18000	44.66	24.52	2775	27.35	42.45			
168.9	21600	37.94	26.08	3700	18.85	45.44			
	25200	32.35	27.27	4725	12.56	47.28			
	28800	27.60	28.21	5550	9.11	47.06			
	0	96.13	3.87	0	87.85	12.15			
	3600	70.33	21.96	925	60.05	27.13			
	8500	47.45	38.70	1850	41.02	35.69			
	0.3537	11700	36.59	46.06	2775	28.42	39.90		
		15300	27.37	51.89	3700	19.26	41.69		
		18900	20.47	55.82	4625	13.34	42.26		
		22500	15.44	58.58	5550	9.31	42.21		
		26100	11.52	59.56	0	88.11	11.89		
		0	95.44	4.56	925	54.60	24.04		
3600		68.59	20.99	1850	36.66	30.26			
7200		49.47	30.44	2775	24.70	32.95			
10800		36.91	37.46	3700	16.81	34.36			
0.7074		14400	27.34	41.89	4625	11.37	33.89		
		18000	19.96	44.71	5550	7.67	32.78		
		21600	15.01	47.14	0	88.11	11.89		
	25200	10.96	46.52	0	88.11	11.89			
	0	95.70	4.30	0	88.11	11.89			
	3600	66.38	17.12	0	88.11	11.89			
7200	47.74	24.52	0	88.11	11.89				
10800	34.03	28.58	0	88.11	11.89				
14400	24.55	30.59	0	88.11	11.89				
18000	17.59	31.36	0	88.11	11.89				
21600	12.97	31.14	0	88.11	11.89				

Die SO₂-Abfang-Versuche von 5 liefern neben 15, 16 und 17 auch Toluol und Polymere. Wie Blindversuche mit den einzelnen Pro-

dukten zeigten, ist das Edukt für die Toluol-Bildung verantwortlich, während alle Reaktionsteilnehmer zum Massenverlust (Polymerenbildung) beitragen. Es wurde daher davon ausgegangen, daß diese Nebenprodukte das Verhältnis von Umlagerungs- zu Abfangprodukten nicht beeinträchtigen.

Alle Thermolysen wurden bei 155.6 °C mit einer Substratkonzentration von 8.397 mmol l⁻¹ über 18000 s durchgeführt. Die Produktzusammensetzung der einzelnen Läufe ist in Tab. 17 zusammengestellt. Eine quantitative HPLC-Trennung der Sulfone gelang mit einer RP 18–3 µ-Säule mit Wasser/Acetonitril (91:9).

Tab. 17. Daten der Lösungs-Thermolyse von **5** in Gegenwart von SO₂

SO ₂ [mol l ⁻¹]	5 [%]	15 [%]	16 [%]	17 [%]	15+16 17
0.000	35.18	64.82	0.00	0.00	-
0.116	36.75	45.75	1.03	15.89	2.981
0.139	37.89	44.08	1.77	16.26	2.820
0.263	39.54	37.53	2.50	20.43	1.959
0.334	39.46	35.49	3.20	21.85	1.771
0.424	40.31	33.38	3.85	22.58	1.649
0.524	40.73	31.10	3.96	24.21	1.448
0.653	40.05	28.21	5.41	26.33	1.276

Tab. 18. Produktverteilung bei der Photolyse von **8**

Bedingungen	Lösungs- mittel	T [°C]	5 [%]	6 [%]	7 [%]	15 [%]	21 [%]	22 [%]
HPK/Pyrex	CH ₂ Cl ₂	-70	0.6	0.0	9.5	89.6	0.0	0.0
HPK/Pyrex	CH ₂ Cl ₂	0	1.8	0.0	17.2	81.0	0.0	0.0
300nm/Ph ₂ CO	Benzol	35	1.9	0.0	16.6	70.6	11.0	0.0
254nm/Quarz	C ₆ H ₁₂	35	11.6	8.5	16.4	59.2	1.4	2.7

Tab. 19. Produktverteilung bei der Photolyse von **9**

Bedingungen	Lösungs- mittel	T [°C]	5 [%]	7 [%]	15 [%]	21 [%]	22 [%]
HPK/Quarz	Pentan	-50	0.9	14.3	83.7	0.0	0.0
HPK/Quarz	Pentan	20	2.2	21.4	66.1	2.8	0.0
HPK/Ph ₂ CO	Pentan	20	1.6	18.2	27.2	52.4	0.0

Thermolyse von 7: Die Sauerstoff-Abfang-Kinetik von **7** wurde mit der in Lit.^[12] beschriebenen Apparatur und mit der dort angegebenen Meßtechnik vorgenommen. Die einzelnen Meßdaten sind in Tab. 20 aufgelistet.

3. RKM-Rechnungen^[33]

Die Schwingungsfrequenzen des Diradikals **2** wurden AM1-Rechnungen^[23] entnommen. Für die Übergangszustände **2** → **15** und **2** → **5** wurde der gleiche Frequenzsatz verwendet, der im Sinne der „klassischen intuitiven“ Vorgehensweise vom Diradikal abgeleitet wurde, wobei die Frequenz bei 1558 cm⁻¹ als kritische Koordinate gewählt und die übrigen Frequenzen an die experimentelle Aktivierungsentropie **2** → **15** adjustiert wurden. Für die Berechnung der Summe der Zustände des aktivierten Komplexes wurde der Zählalgorithmus nach Beyer und Swinehart^[34], für die Zustandsdichte des Diradikals die Näherung nach Whitten und Rabinovitch^[35] herangezogen. Das Stoßintegral für die Berechnung der Lennard-Jones-Stoßzahl wurde nach Troe^[36] angenähert. Für

die mittlere Stufenhöhe DE der Desaktivierung wurde der von Troe^[37] für SF₆ angegebene Wert von 2.29 kcal mol⁻¹ verwendet. Der Stoßquerschnitt von **2** wurde aus Modellen zu 6.9 Å abgeschätzt, für SF₆ ein Wert von 5.128 Å^[38] angenommen.

4. Synthesen

2,4-Cyclohexadiencarbonsäure-methylester (12)^[39]: Eine Lösung von 9.8 g (0.11 mol) frisch destilliertem Acrylsäure-methylester und 9.8 g (0.10 mol) α-Pyron in 10 ml Toluol wird 48 h bei 7 kbar auf 60 °C erhitzt (Teflonschlauch-Technik)^[40]. Nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. wird der Rückstand i.Vak. (30–40 Torr) erhitzt. Zwischen 130 und 150 °C destillieren 10.9 g (79 mmol) **12** über, das in seinen spektroskopischen Eigenschaften mit den Daten der Lit.^[39] übereinstimmt.

5-(Mesyloxymethyl)-1,3-cyclohexadien: Zu einer eisgekühlten Suspension von 6.1 g (0.16 mol) LiAlH₄ in 200 ml wasserfreiem Ether tropft man unter Rühren eine Lösung aus 29.35 g (0.21 mol) **12** in 130 ml Ether innerhalb 1.5 h so, daß die Reaktionsmischung leicht siedet. Es wird 3 h unter Rückfluß erhitzt, mit Eiswasser und anschließend mit 10proz. H₂SO₄ hydrolysiert, in Dichlormethan aufgenommen und nach Trocknen mit Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. destilliert. Bei 73–74 °C/15 Torr werden 19.9 g (0.18 mol) des Alkohols erhalten, der mit 27.3 g (0.27 mol) mit AlH₄ getrocknetem Triethylamin in 900 ml Dichlormethan gelöst wird. Die Lösung wird bei 0 °C mit 22.8 g (0.2 mol) Methansulfonylchlorid versetzt, die Mischung 1 h auf 0 °C gehalten, mit 400 ml Eiswasser versetzt, die organische Phase mit 10proz. HCl und anschließend mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und dann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. werden 33.8 g (0.18 mol) des Mesylats erhalten. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3040 cm⁻¹, 2940, 2870, 2830, 1360, 1175. — ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 2.1–2.6 (m, 2H), 2.5–2.8 (m, 1H), 3.0 (s, 3H), 4.1 (d, 2H), 5.5–6.0 (m, 4H). — MS (70 eV), *m/z* (%): 188 (0.4) [M⁺], 109 (4), 92 (100), 79 (78).

5-Methylen-2,3-diazabicyclo[2.2.2]oct-2-en (8): 33.8 g (0.18 mol) des Mesylats werden in 150 ml Dichlormethan unter Eiskühlung mit einer Lösung von 22.5 g (0.2 mol) Methyltriazolindion in 300 ml Dichlormethan versetzt, wobei die rote Farbe spontan verschwindet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. wird der Rückstand erneut in 1000 ml Dichlormethan gelöst, mit 1 g Palladium/Kohle (10%) versetzt und hydriert. Nach Aufnahme von 2550 ml Wasserstoff wird unterbrochen, der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. 11 g (36 mmol) des Rückstands werden ohne weitere Reinigung in 200 ml Benzol gelöst, die Lösung wird mit 14 g (125 mmol) Kalium-*tert*-butylat versetzt und 3 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Versetzen mit 400 ml Wasser und 200 ml Dichlormethan wird die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Der nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. verbleibende Rückstand wird in 40 ml Methanol gelöst, die Lösung mit 10 g KOH versetzt und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Mit 50proz. HCl wird auf pH 2 angesäuert, mit Natriumacetat auf pH 4 gebracht und mit einer Lösung aus 8 g Kupfer(II)-chlorid · 2 H₂O in 20 ml Wasser versetzt. Nach 1 h wird der braunrote Kupferkomplex über eine Nutsche abfiltriert und mit Wasser und Ether gewaschen. Aus dem erneut auf pH 4 gebrachten und mit Kupferchloridlösung versetzten Filtrat fällt in ca. 12 h weiterer Kupferkomplex aus. Die vereinigten Chargen werden über Phosphorpentoxid im Exsikkator getrocknet. 2 g des Komplexes werden in 20 ml 25proz. Ammoniak gegeben, die Mischung wird mit 50 ml Ether überschichtet und 30 min gerührt. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet und i.Vak. (180 Torr) auf 3 ml eingengt. Nach Entfernen des restlichen Lösungsmittels i.Vak. destillieren aus dem Rückstand bei 40–50 °C/

Tab. 20. Daten der Thermolyse von 7 in Gegenwart von Sauerstoff

Temp.	SF ₆	Sauerstoff	Zeit	7	15	5	Temp.	SF ₆	Sauerstoff	Zeit	7	15	5	Temp.	SF ₆	Sauerstoff	Zeit	7	15	5	Temp.	SF ₆	Sauerstoff	Zeit	7	15	5
[C°]	[mbar]	[mbar]	[s]	[%]	[%]	[%]	[C°]	[mbar]	[mbar]	[s]	[%]	[%]	[%]	[C°]	[mbar]	[mbar]	[s]	[%]	[%]	[%]	[C°]	[mbar]	[mbar]	[s]	[%]	[%]	[%]
71.7	3.76	0.00	0	95.50	4.37	0.13	71.8	0.00	104.50	0	96.44	3.45	0.11	79.0	0.00	10.18	0	93.01	6.80	0.19	89.0	0.00	10.18	0	93.01	6.80	0.19
			1300	92.47	7.35	0.18				1000	93.21	5.68	0.13				1000	93.21	5.68	0.13				1000	93.21	5.68	0.13
			4700	84.91	14.74	0.35				4700	84.73	13.13	0.32				4700	84.73	13.13	0.32				4700	84.73	13.13	0.32
			8200	77.69	21.82	0.49				8500	76.35	20.13	0.50				8500	76.35	20.13	0.50				8500	76.35	20.13	0.50
			12100	70.29	29.04	0.67				12030	69.79	26.06	0.63				12030	69.79	26.06	0.63				12030	69.79	26.06	0.63
			15800	63.88	35.31	0.81				15640	63.33	31.56	0.78				15640	63.33	31.56	0.78				15640	63.33	31.56	0.78
			19500	57.96	41.06	0.98				19700	57.73	37.47	0.91				19700	57.73	37.47	0.91				19700	57.73	37.47	0.91
			23300	52.55	46.38	1.07				23700	51.31	41.96	1.01				23700	51.31	41.96	1.01				23700	51.31	41.96	1.01
			26400	48.52	50.35	1.13				27200	46.72	45.82	1.13				27200	46.72	45.82	1.13				27200	46.72	45.82	1.13
			30400	43.76	54.95	1.28				32020	41.12	50.81	1.24				32020	41.12	50.81	1.24				32020	41.12	50.81	1.24
			34100	39.81	58.78	1.41				35500	37.49	53.88	1.35				35500	37.49	53.88	1.35				35500	37.49	53.88	1.35
			45400	29.80	68.57	1.62				46400	28.08	61.98	1.54				46400	28.08	61.98	1.54				46400	28.08	61.98	1.54
			55350	23.15	75.15	1.70				51800	24.30	65.35	1.61				51800	24.30	65.35	1.61				51800	24.30	65.35	1.61
			79100	12.66	85.34	2.00				56000	21.76	67.35	1.65				56000	21.76	67.35	1.65				56000	21.76	67.35	1.65
			79720	12.52	85.51	1.97				84370	10.42	72.26	1.91				84370	10.42	72.26	1.91				84370	10.42	72.26	1.91
			0	94.52	5.33	0.15				85400	10.12	77.57	1.90				85400	10.12	77.57	1.90				85400	10.12	77.57	1.90
			3630	85.95	12.82	0.30				0	89.10	10.65	0.25				0	89.10	10.65	0.25				0	89.10	10.65	0.25
			6680	79.53	18.65	0.47				3350	81.26	16.00	0.40				3350	81.26	16.00	0.40				3350	81.26	16.00	0.40
			9880	73.58	24.32	0.61				7760	72.36	22.40	0.50				7760	72.36	22.40	0.50				7760	72.36	22.40	0.50
			13810	66.51	30.53	0.75				11270	65.81	26.90	0.73				11270	65.81	26.90	0.73				11270	65.81	26.90	0.73
			17100	61.36	35.38	0.86				14850	60.12	31.15	0.84				14850	60.12	31.15	0.84				14850	60.12	31.15	0.84
			20780	55.93	40.32	0.99				21870	49.94	38.48	1.04				21870	49.94	38.48	1.04				21870	49.94	38.48	1.04
			24620	50.80	45.06	1.09				25450	45.43	41.58	1.02				25450	45.43	41.58	1.02				25450	45.43	41.58	1.02
			28380	46.62	49.52	1.20				29550	40.79	44.90	1.22				29550	40.79	44.90	1.22				29550	40.79	44.90	1.22
			31980	42.29	52.71	1.29				33530	37.01	47.78	1.20				33530	37.01	47.78	1.20				33530	37.01	47.78	1.20
			38680	35.72	58.70	1.44				35950	34.41	49.46	1.23				35950	34.41	49.46	1.23				35950	34.41	49.46	1.23
			51790	25.83	67.89	1.64				41870	29.45	53.12	1.42				41870	29.45	53.12	1.42				41870	29.45	53.12	1.42
			60180	20.97	72.32	1.77				51450	22.92	57.84	1.49				51450	22.92	57.84	1.49				51450	22.92	57.84	1.49
			71380	15.84	77.06	1.87				77760	11.53	66.09	1.66				77760	11.53	66.09	1.66				77760	11.53	66.09	1.66
			81320	12.43	80.38	1.96				78910	11.17	66.43	1.77				78910	11.17	66.43	1.77				78910	11.17	66.43	1.77
			0	97.14	2.86	0.00				0	94.47	5.35	0.18				0	94.47	5.35	0.18				0	94.47	5.35	0.18
			1010	95.18	4.79	0.00				2400	88.36	9.00	0.19				2400	88.36	9.00	0.19				2400	88.36	9.00	0.19
			2560	91.36	7.88	0.00				6100	79.87	14.29	0.38				6100	79.87	14.29	0.38				6100	79.87	14.29	0.38
			5040	85.54	12.27	0.27				9200	73.58	18.19	0.49				9200	73.58	18.19	0.49				9200	73.58	18.19	0.49
			8430	78.47	18.01	0.46				12900	66.54	22.45	0.67				12900	66.54	22.45	0.67				12900	66.54	22.45	0.67
			12760	70.03	24.52	0.62				16500	60.45	26.25	0.81				16500	60.45	26.25	0.81				16500	60.45	26.25	0.81
			16000	64.41	29.02	0.72				18420	57.28	28.19	0.90				18420	57.28	28.19	0.90				18420	57.28	28.19	0.90
			18580	60.31	32.28	0.93				20200	54.70	29.82	0.85				20200	54.70	29.82	0.85				20200	54.70	29.82	0.85
			22970	53.78	37.38	0.95				24600	48.50	33.56	1.00				24600	48.50	33.56	1.00				24600	48.50	33.56	1.00
			25870	50.05	40.48	1.04				28100	44.17	36.32	1.08				28100	44.17	36.32	1.08				28100	44.17	36.32	1.08
			30190	44.78	44.67	1.17				34900	36.66	40.85	1.09				34900	36.66	40.85	1.09				34900	36.66	40.85	1.09
			34290	40.47	48.25	1.19				42170	30.37	44.88	1.27				42170	30.37	44.88	1.27				42170	30.37	44.88	1.27
			40750	34.25	53.24	1.33				52630	22.85	49.61	1.49				52630	22.85	49.61	1.49				52630	22.85	49.61	1.49
			55660	23.38	61.78	1.50				0	95.96	3.91	0.13				0	95.96	3.91	0.13				0	95.96	3.91	0.13
			0	97.24	2.67	0.00				700	94.35	5.29	0.14				700	94.35	5.29	0.14				700	94.35	5.29	0.14
			1170	94.84	5.24	0.12				2720	89.24	8.84	0.28				2720	89.24	8.84	0.28				2720	89.24	8.84	0.28
			4070	87.43	11.00	0.28				5500	82.90	13.31	0.47				5500	82.90	13.31	0.47				5500	82.90	13.31	0.47
			7270	80.81	17.00	0.42				6450	80.97	14.76	0.42				6450	80.97	14.76	0.42				6450	80.97	14.76	0.42
			10870	73.51	23.08	0.58				9800	73.81	19.61	0.57				9800	73.81	19.61	0.57				9800	73.81	19.61	0.57
			14290	67.37	28.35	0.7																					

Tab. 20 (Fortsetzung)

Temp.	SF ₆	Sauerstoff	Zeit	7	15	5	Temp.	SF ₆	Sauerstoff	Zeit	7	15	5
[°C]	[mbar]	[mbar]	[s]	[%]	[%]	[%]	[°C]	[mbar]	[mbar]	[s]	[%]	[%]	[%]
89.0	0.00	100.10	0	86.94	12.71	0.35	98.6	900.90	100.40	0	61.40	37.40	1.20
			1010	71.50	25.37	0.68				660	44.69	51.23	1.65
			2200	58.36	37.79	1.06				1320	32.30	61.31	2.01
			4100	42.02	52.62	1.50				1980	23.55	68.76	2.14
			5400	33.47	60.29	1.73				2640	16.99	73.93	2.33
			7900	21.23	70.46	2.06				3320	12.06	77.72	2.44
			8700	18.60	73.35	2.07				4040	8.60	80.76	2.53
			9900	15.14	76.56	2.26				4730	6.19	82.86	2.58
			10900	12.59	78.37	2.27				5400	4.52	84.14	2.70
			11900	10.51	80.15	2.28				6090	3.22	85.43	2.67
			12900	8.92	81.95	2.34	98.6	0.00	400.10	0	66.39	32.50	1.11
			14000	7.30	83.40	2.40				650	48.48	47.18	1.61
89.0	900.50	100.00	0	87.96	11.69	0.35				1300	35.10	57.04	1.97
			1000	74.12	23.23	0.84				1950	25.40	64.41	2.14
			2060	60.89	33.54	1.05				2600	18.50	69.69	2.37
			3000	50.75	40.86	1.32				3250	13.31	73.25	2.48
			4000	42.27	47.54	1.50				3930	9.59	76.36	2.50
			5000	35.28	53.22	1.67				4590	7.03	78.39	2.63
			6000	29.51	57.76	1.75				5250	5.02	79.64	2.74
			7000	24.86	61.80	1.80				6080	3.49	81.06	2.77
			8000	20.61	65.00	2.07	98.6	602.20	400.20	0	70.66	28.34	1.00
			9000	17.15	67.68	1.97				670	50.11	42.65	1.43
			10100	14.04	70.11	2.05				1350	36.04	52.82	1.89
			11100	11.97	72.11	2.12				2020	25.54	59.92	2.06
			11900	10.17	73.18	2.22				2740	17.91	65.47	2.30
			12900	8.51	74.49	2.18				3430	12.66	69.15	2.42
			14000	6.97	75.68	2.20				4130	8.89	71.72	2.49
89.0	0.00	699.90	0	85.04	14.48	0.48				4840	6.22	73.33	2.55
			1000	70.79	24.42	0.83				5820	3.83	74.79	2.59
			2000	58.97	32.71	1.09				6474	2.76	75.71	2.51
			3200	47.26	40.64	1.42	98.6	0.00	700.10	0	60.27	38.40	1.33
			4500	37.06	47.59	1.55				660	43.00	50.29	1.75
			5400	30.89	51.40	1.64				1330	30.56	58.89	2.08
			8100	18.71	59.57	1.93				2000	21.89	64.99	2.36
			9300	14.94	62.10	2.02				2750	15.05	69.72	2.37
			10400	12.14	64.08	2.09				3400	10.80	72.43	2.65
			11500	10.14	66.28	2.14				4060	7.79	74.64	2.60
			12600	8.12	67.00	2.20				4720	5.70	76.11	2.75
			13400	7.46	67.74	2.29				5440	4.03	77.32	2.74
89.0	0.00	1000.2	0	83.63	15.75	0.62	98.6	0.00	700.00	0	61.78	36.82	1.41
			1000	69.15	24.89	0.84				500	47.73	46.70	1.76
			2000	56.76	31.96	1.10				1000	36.99	53.92	1.81
			3000	47.35	38.18	1.45				1500	28.68	59.61	2.09
			4000	38.46	42.98	1.52				2000	22.74	65.30	2.51
			5000	32.00	47.28	1.56				2500	17.23	67.38	2.57
			6000	26.42	50.60	1.82				3000	13.60	70.30	2.61
			8500	16.64	56.91	1.94				3500	10.56	72.31	2.49
			9500	13.47	58.56	1.97				4000	8.14	73.75	2.59
			10400	11.46	60.23	2.08				4480	6.48	75.11	2.71
			11400	9.57	61.01	2.10				4980	5.02	76.00	2.69
			12400	7.84	61.99	2.06				5460	4.02	76.73	2.68
			13400	6.51	63.12	2.17	98.6	299.90	701.30	0	69.43	29.44	1.13
			14400	5.49	63.71	2.15				670	49.17	42.88	1.49
98.6	4.00	0.00	0	59.82	39.04	1.14				2000	27.50	58.14	1.88
			850	40.31	58.03	1.65				2680	17.52	63.48	2.40
			1500	29.64	68.35	2.01				3360	12.47	66.72	2.49
			2170	21.80	76.02	2.19				4080	8.73	69.24	2.51
			2840	15.93	81.76	2.31				4780	6.03	70.74	2.61
			3530	11.63	85.90	2.47				5480	4.23	72.05	2.44
			4200	8.48	88.94	2.58				6190	3.04	72.91	2.65
			4900	6.16	91.17	2.66	98.6	0.00	1000.5	0	60.13	38.48	1.39
			5680	4.35	92.96	2.69				1370	29.42	57.56	1.97
			6460	3.19	94.75	2.72				2030	20.93	62.75	2.24
98.5	0.00	50.70	0	81.94	17.53	0.52				2800	14.17	67.11	2.44
			720	58.36	39.36	1.20				3540	9.51	69.73	2.51
			1480	41.07	55.63	1.67				4190	7.12	71.60	2.57
			2240	28.85	67.21	1.98				5420	3.74	73.57	2.87
			2980	20.38	74.73	2.26				6190	3.04	72.91	2.65
			3710	14.49	79.73	2.42	98.6	0.00	1000.0	0	58.38	40.11	1.51
			4470	10.22	84.05	2.50				550	43.81	49.17	1.65
			5190	7.30	86.74	2.61				1050	33.88	55.53	2.36
			5880	5.30	88.73	2.65				1550	26.43	60.29	2.76
			6610	3.80	89.91	2.70				2050	20.39	64.12	2.31
			7290	2.78	90.99	2.72				2550	15.77	66.98	2.67
			8380	1.70	92.13	2.76				3050	12.06	68.98	2.58
98.4	951.9	50.1	0	57.03	41.71	1.26				3560	9.97	71.12	2.72
			850	38.21	58.27	1.79				4050	7.41	72.20	2.69
			1610	26.49	68.62	1.96				4550	5.72	73.14	2.75
			2400	18.41	75.97	2.31				5050	4.29	73.92	2.68
			3140	12.93	80.56	2.59				5550	3.50	74.63	2.70
			3860	9.16	83.82	2.53							
			4680	6.26	86.41	2.66							
			5470	4.32	88.12	2.66							
			6180	3.19	89.34	2.67							
			6910	2.22	90.04	2.76							
			7610	1.55	90.47	2.69							
98.6	0.00	100.00	0	79.10	20.27	0.63							
			650	57.24	39.66	1.26							
			1300	41.44	52.99	1.71							
			1960	30.45	63.31	2.04							
			3260	16.39	75.66	2.38							
			3910	11.97	79.38	2.48							
			4550	8.92	82.22	2.60							
			5220	6.46	84.69	2.68							
			5890	4.68	86.13	2.72							

1 H), 5.5 (breites s, 1 H). — ¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 20.7, 22.6, 29.3, 63.0, 70.7, 108.9, 140.2. — MS (70 eV), *m/z* (%): 94 (12) [M⁺ - N₂], 79 (100), 77 (48), 66 (14), 53 (39). — UV (Hexan): λ_{max} = 380 nm (ε = 122), 359 (67). — C₇H₁₀N₂ (122.2): ber. C 68.82, H 8.25, N 22.93; gef. C 69.08, H 8.23, N 22.84.

Tab. 21. Schwingungsfrequenzen [cm⁻¹] von 2^[23]

3223.34	3223.07	3194.67	3173.59	3082.58	3076.17	3066.83	3013.65	2994.65	2989.11
1666.30	1558.00	1471.88	1446.61	1421.04					

2-Methylenbicyclo[2.2.1]heptan-7-on (9): 500 mg (3 mmol) des Ketals werden in einer mit Argon entgasten Mischung aus 35 ml Eisessig und 17.5 ml Wasser 5 h auf 60–70°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird auf 150 ml Eis/Wasser gegeben, mit 50 ml Dichlormethan versetzt und die organische Phase mit NaHCO₃-Lösung neutralisiert, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Der Rückstand wird durch Kurzwegdestillation (20 Torr, 40–60°C) gereinigt und gaschromatographisch (15% SE 30, 1.5 m, 150°C, Retentionszeit 1.8 min) von restlichem Edukt (25%) befreit. Ausb. 83 mg (0.7 mmol, 23%). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3090 cm⁻¹, 2980, 2890, 1785, 1665, 1120, 890. — ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 1.5–2.9 (m, 8H), 4.8 (s, 1H), 5.0 (s, 1H). — ¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 23.7, 25.2, 35.6, 40.1, 48.9, 107.4, 144.8, 213.0. — MS (70 eV), *m/z* (%): 122 (18) [M⁺], 94 (33), 79 (100), 77 (38), 66 (24), 53 (43). — UV (Hexan): λ_{\max} = 297 nm (ϵ = 158). — C₇H₁₀O (122.2) ber. C 78.65, H 8.25; gef. C 78.69, H 8.44.

8-Methylen-4-phenyl-4-azatricyclo[5.2.2.0^{2,6}]octan-3,5-dion (19): Eine Lösung von 1.8 g N-Phenylmaleimid (10.5 mmol) in 12 ml Toluol wird mit 2.2 g (11.5 mmol) 5-(Mesyloxymethyl)-1,3-cyclohexadien versetzt und ca. 12 h gerührt. Der hellgelbe Niederschlag wird abfiltriert, mit Toluol und anschließend mit Pentan gewaschen, in 200 ml Dichlormethan gelöst und über 0.2 g Pd/C (10%) hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators wird das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und der Rückstand in 200 ml wasserfreiem THF gelöst. In dieser Lösung werden 60 g basisches Al₂O₃ suspendiert, und es wird 5 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. wird der Rückstand chromatographisch (Al₂O₃ neutral, Ether) aufgearbeitet, wobei **19** in einer Ausb. von 1.30 g (42%) als gelbes Öl anfällt. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3092 cm⁻¹, 2940, 2920, 1710, 1500, 1395, 1195. — ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 1.6–1.7 (breites s, 4H), 2.5 (m, 3H), 2.9 (breites s, 1H), 3.1 (breites s, 2H), 4.85 (s, 1H), 5.05 (s, 1H), 7.1–7.6 (m, 5H). — MS (70 eV), *m/z* (%): 267 (100) [M⁺], 175 (96), 174 (44), 94 (12), 92 (63), 77 (27).

4-Allyl-1,2,3,6-tetrahydro-N-phenylphthalimid (18): Eine Lösung von 370 mg (2.14 mmol) N-Phenylmaleimid und 200 mg (2.14 mmol) 3-Methylen-1,5-hexadien (**15**) in 2 ml Benzol wird ca. 12 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. wird der Rückstand chromatographisch aufgearbeitet: 7- μ -Polygosil-Säule, 25 cm, 15 ml min⁻¹, 90% Hexan, 9% Essigester, 1% Ethanol, Retentionszeit 6 min. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3095 cm⁻¹, 2995, 2990, 2880, 1720, 1395, 1190, 995, 915, 780, 695. — ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 2.0–2.9 (m, 6H), 3.1–3.4 (m, 2H), 4.9–5.2 (breites d, 2H), 5.5–6.0 (m, 2H). — MS (70 eV), *m/z* (%): 267 (98) [M⁺], 174 (36), 173 (8), 120 (100), 119 (40), 105 (29), 94 (8), 91 (95), 79 (71), 77 (67).

5-Methylen-3-cyclohexen-1-ylhydroperoxid (26): Eine Lösung von 100 mg (0.82 mmol) **8** in 150 ml Trichlorfluormethan wird bei –60°C mit Sauerstoff gesättigt und unter Durchleiten von Sauerstoff bei dieser Temp. in einer Pyrex-Photolyseapparatur 1 h belichtet (HPK 125). Nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. bei 30°C bleiben 50 mg eines gelben Öls zurück, das durch Dünnschicht-Chromatographie (Kieselgel, Ether) aufgearbeitet wird. Die Zone mit *R_f* = 0.7 reagiert mit einem Eisenthiocyanat-Spray^[42] positiv und wird durch HPLC (Polygonil, 7 μ , 25 cm, 8 ml min⁻¹) mit 90% Hexan, 9% *tert*-Butylmethylether, 1% Methanol gereinigt. Das Hauptprodukt **26** hat eine Retentionszeit von 12.0 min. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3400 cm⁻¹, 3090, 3040, 2905, 1645, 1430, 1360, 1030, 890, 760, 740. — ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 2.0–3.0 (m, 4H), 4.2–4.5 (m, 1H), 4.8–5.0 (breites s, 2H), 5.6–5.9 (m, 1H), 6.1–6.3 (td, 1H), 7.7–8.0 (s, 1H). — MS (70 eV), *m/z* (%): 126 (25) [M⁺], 108 (22), 93 (63), 79 (82), 77 (58), 53 (57), 41 (100).

3-Allyl-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxid (16): Eine Lösung von 200 μ l **15** in 5 ml SO₂-gesättigtem Benzol wird in einer Ampulle eingeschmolzen und 5 h bei 150°C erhitzt. Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. und Kurzwegdestillation des Rückstands liefern 180 mg (70%) **16**. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3085 cm⁻¹, 2990, 2940, 1640, 1420, 1310, 1240, 1130, 1000, 925, 780. — ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 2.9 (d, 2H), 3.7 (d, 4H), 5.0–5.2 (m, 2H), 5.5–5.9 (m, 2H). — MS (70 eV), *m/z* (%): 94 (18) [M⁺], 79 (100), 53 (26).

2-Methylen-7-thiabicyclo[2.2.1]heptan-7,7-dioxid (17): Eine Lösung aus 200 μ l **5** in 7 ml SO₂-gesättigtem Benzol wird mit weiteren 15 ml Sauerstoff-freiem Benzol in einer Ampulle eingeschmolzen und 5 h bei 155°C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Kurzwegdestillation (100°C, 0.01 Torr) erhält man 160 mg eines gelben Öls, das durch präparative HPLC (Polygosil, 60 S, 28 cm, *n*-Hexan, 0.5% Ethanol) in zwei Substanzen im Verhältnis 1:1 aufgetrennt wird. Die Substanz mit der Retentionszeit von 12 min ist in allen spektroskopischen Eigenschaften mit **16** identisch. Die zweite Verbindung, **17**, hat eine Retentionszeit von 14 min und kristallisiert nach längerem Aufbewahren im Tiefkühlschrank. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2970 cm⁻¹, 2930, 1670, 1450, 1310, 1130. — ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 1.7–2.0 (m, 2H), 2.2–2.6 (m, 3H), 2.8–3.2 (m, 3H), 3.5 (d, 11H), 5.0 (d, 1H), 5.2 (t, 1H). — MS (70 eV), *m/z* (%): 94 (27), 79 (100), 53 (14).

5. ESR-Spektroskopie

Die ESR-Spektren wurden mit einem X-Band-Spektrometer Typ ER 420 der Fa. Bruker aufgenommen. Die Tieftemperatureinrichtung bestand aus einem „Closed-cycle“-Helium-Kryostaten CSW 202 mit Temperatursteuergerät Typ APD-F der Fa. Air Products. Das über ein Hochvakuumsystem auf einen gekühlten Saphirstab aufgedampfte Gemisch aus Argon und Keton **9** (molares Verhältnis ca. 40000:1) wurde mit einer UV-Lampe (1000 W HG/Xe Hochdrucklampe Typ 977B-1, Fa. Hanovia) unter Zwischenschaltung eines Monochromators der Fa. Bausch & Lomb bei 330 nm bestrahlt. Die Spektren wurden mit einer Mikrowellenleistung von 20 dB, einer Modulationsamplitude von 1.0 mT, einer Zeitkonstante von 0.2 s und einer Verstärkung von $1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$ registriert.

* Herrn Professor Dr. Wolfgang Gerok in Dankbarkeit gewidmet.

[1] III. Mitteilung: W. R. Roth, R. Langer, T. Ebbrecht, A. Beitat, H.-W. Lennartz, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2751.

[2] W. R. Roth, B. Scholz, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1197.

[3] H. M. Frey, R. G. Hopkins, L. Skattebøl, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 539.

[4] H. M. Frey, D. H. Lister, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 26.

[5] K. Loosen, Dissertation, Universität Bochum, **1979**.

[6] B. M. Trost, T. R. Verkova, J. M. Fortunak, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 2301.

[7] D. A. Lightner, D. E. Jackman, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1968; D. A. Lightner, D. E. Jackman, C. D. Christiansen, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4467.

[8] Wir danken D. Boxberg für die Durchführung dieser Messungen.

[9] W. R. Roth, H.-W. Lennartz, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1806.

[10] J. B. Pedley, R. D. Naylor, S. P. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, Chapman and Hill, London, **1986**.

[11] W. v. E. Doering, J. C. Gilbert, *Tetrahedron, Suppl.* **1966**, *7*, 397.

[12] W. Grimme, L. Schumachers, W. R. Roth, R. Breuckmann, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3197.

[13] W. R. Roth, R. Offerhaus, Publikation in Vorbereitung.

[14] S. N. Demming, S. L. Morgan, *Anal. Chem.* **1973**, *45*, 278 A.

[15] Berechnet nach: $Z_{LJ} = N_A \sigma_{AM} (8RT / \pi \mu_{AM})^{1/2} \Omega_{AM}^{(2)} [36]$ mit $\sigma(O_2) = 3.6 \text{ \AA} [36]$; $\sigma(2) = 6.9 \text{ \AA}$ (abgeschätzt aus Modellen). Für die Berechnung der Geschwindigkeit wurde die Stoßzahl noch mit 1/27 multipliziert, ein Faktor, der die Spinstatistik (1/9) sowie die Beobachtung von Wirtz^[43] berücksichtigt, daß in Lösung im Mittel nur jeder dritte „Singlet-Encounter-Complex“ zum Produkt führt.

- [16] J. L. Charton, P. de Mayo, L. Skattebøl, *Tetrahedron. Lett.* **1965**, 4679.
- [17] Berechnet mit $k_{\text{diff}} = 8RT/3 \cdot 10^3 \eta^{181}$.
- [18] Landolt-Börnstein, Bd IV, S. 516.
- [19] W. R. Roth, O. Adamczak, R. Breuckmann, H.-W. Lennartz, R. Boese, *Chem. Ber.* **1992**, 124, 2499.
- [20] Methylencyclohexan: $\Delta H_f^\circ = -8.19^{[19]} - 46.1^{[21]} - (46.1 - 13.5^{[22]}) = 70.5 \text{ kcal mol}^{-1}$.
- [21] D. Gutman, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 375.
- [22] W. v. E. Doering, W. R. Roth, F. Bauer, M. Boenke, R. Breuckmann, J. Ruhkamp, O. Wortmann, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1461.
- [23] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3902.
- [24] G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 334.
- [25] W. v. E. Doering, W. R. Roth, R. Breuckmann, L. Figge, H.-W. Lennartz, W.-D. Fessner, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1.
- [26] W. v. E. Doering, V. G. Toscano, G. H. Beasley, *Tetrahedron* **1971**, 27, 5299.
- [27] W. R. Roth, H.-W. Lennartz, W. v. E. Doering, L. Birladeanu, C. A. Guyton, T. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1722.
- [28] A. Limberg, Diplomarbeit, Univ. Bochum, **1991**.
- [29] W. R. Roth, B. Hilterhaus, D. Boxberg, D. Wollweber, A. Bohnen, Publikation in Vorbereitung.
- [30] W. R. Roth, J. Ruhkamp, H.-W. Lennartz, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2047.
- [31] „1,5-Divinyl-1,5-hexadien“ sowie „1,5-Diphenyl-1,5-hexadien“ erwiesen sich gegenüber Sauerstoff bis zu Drucken von 1000 mbar und Temperaturen bis zu 120°C als inert.
- [32] W. R. Roth, H.-W. Lennartz, W. v. E. Doering, W. R. Dolbier, Jr., J. C. Schmidthausen, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1883.
- [33] P. J. Robinson, K. A. Holbrook, *Unimolecular Reactions*, Wiley-Interscience, London, **1972**.
- [34] T. Beyer, D. F. S. Swinehart, *Comm. Assoc. Comput. Mach.* **1979**, 16, 379.
- [35] G. Z. Whitten, B. S. Rabinovitch, *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 2466.
- [36] J. Troe, *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 4758.
- [37] J. Troe, W. Wieters, *J. Chem. Phys.* **1980**, 71, 3931.
- [38] R. C. Reid, T. K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, New York, **1966**.
- [39] W. J. Baley, R. Barclay, jr., R. A. Baylouny, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 1851; B. M. Trost, T. R. Verkova, J. M. Fortunak, *Tetrahedron. Lett.* **1979**, 2301.
- [40] PTFE-Schrumpfschlauch-Technik: J. Gante, U. Kalthof, F.-G. Klärner, Th. Weber, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1081; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1025.
- [41] E. T. McBee, W. R. Direby, J. E. Burck, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 385.
- [42] R. A. Johnson, E. G. Nidy, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 1680.
- [43] J. Wirtz, E. Asler, E. Gassmann, *Helv. Chim. Acta* **1985**, 68, 777.

[170/93]