

Zur Energiedelle des orthogonalen Trimethylenmethans. – 1-Methylen-2-phenylcyclopropan-Thermolyse

Wolfgang R. Roth^{*a}, Markus Winzer^a, Hans-Werner Lennartz^a und Roland Boese^b

Fakultät für Chemie der Universität Bochum^a,
Postfach 102148, D-44780 Bochum

Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule Essen^b,
Universitätsstraße 5–7, D-45117 Essen

Eingegangen am 9. August 1993

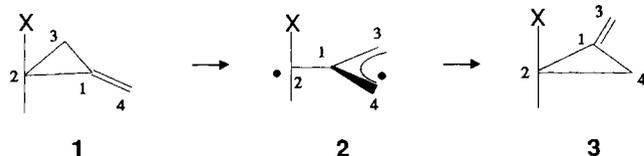
Key Words: Diradicals / Oxygen trapping / Energy well / Heat of formation / Heat of hydrogenation

Energy Well of the Orthogonal Trimethylenemethane. – 1-Methylene-2-phenylcyclopropane Thermolysis

From the heat of hydrogenation of **5**, the activation enthalpy for the racemization of the title compound, and the oxygen dependence of the trapping rate of the intermediate diradical **8** the energy profile for the degenerate methylene-cyclopropane rearrangement can be constructed, which leads to heats of formation for the triplet and singlet state of the diradical **8** of $\Delta H_f^\circ \cdot 93.9$ and 95.6 kcal mol⁻¹, respectively.

pane rearrangement can be constructed, which leads to heats of formation for the triplet and singlet state of the diradical **8** of $\Delta H_f^\circ \cdot 93.9$ and 95.6 kcal mol⁻¹, respectively.

Die unter Inversion des wandernden Kohlenstoffs verlaufende Feistester-Umlagerung^[1] war von Woodward und Hoffmann^[2] als Beispiel einer konzertierten, 1,3-sigmatropen Reaktion ($\sigma_a^2 + \pi_s^2$) diskutiert worden. Diese Vorstellung wurde später von Doering^[3] aufgrund einer vollständigen stereochemischen Analyse der Methylencyclopropan-Umlagerung des 3-Methyl-2-cyano-ethylidencyclopropans zugunsten eines nichtkonzertierten Mechanismus korrigiert und die beobachtete Stereochemie der Reaktion (**1** → **3**) als Ausdruck eines konfigurativen stabilen orthogonalen Trimethylenmethan-Diradikals **2** gedeutet.



Diese Interpretation steht im Einklang mit quantenmechanischen Rechnungen^[4], die beim Grundkörper für den Singulett-Zustand eine deutliche Bevorzugung der orthogonalen gegenüber der planaren Geometrie anzeigen, während für den Triplett-Zustand in Übereinstimmung mit ESR-Messungen^[5] eine energetisch sehr viel tiefer liegende, planare Anordnung berechnet wird (s. Tab. 1).

Wenn am nichtkonzertierten Charakter der Methylencyclopropan-Umlagerung heute auch keine Zweifel mehr bestehen, bleibt die Rolle des intermediären Diradikals **2** unklar. Haben wir es mit einem echten Intermediat zu tun, das sich in einer endlichen Energiedelle befindet, oder ist **2** nur ein Übergangszustand („diradical as transition state“) analog dem, der bei der geometrischen Isomerisierung von Olefinen durchlaufen wird? Die Klärung dieser Frage ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, wobei als Substrat 1-Methylen-2-phenylcyclopropan (**5**)^[6] gewählt wurde.

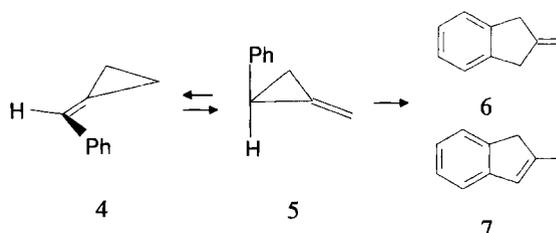
Tab. 1. Elektronenzustände des Trimethylenmethans^[4]

	Relative Energien [kcal/mol]
	0.0
	15.2
	21.2

1. Thermolysen

Beim Erhitzen von **5** erfolgt in der Gasphase bei Temperaturen um 160°C eine Umlagerung zu **4**, die bei höheren Temperaturen in ein Gleichgewicht übergeht, aus dem oberhalb von 200°C langsam eine irreversible Umlagerung zu einem Gemisch aus **6** und **7** stattfindet.

Schema 1



Die in der Gasphase zwischen 160 und 280°C ermittelten Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung zeigen eine Temperaturabhängigkeit, die sich durch die Arrhenius-Gleichungen (1), (2) und (3) beschreiben lassen, wobei die Feh-

lerangaben sich auf eine Vertrauensgrenze von 95% beziehen. Die hieraus abgeleiteten Aktivierungsparameter finden sich in Tab. 4. Die Arrhenius-Gleichungen wurden durch Anpassung des nach Schema 1 simulierten Reaktionsverlaufs an die experimentellen Daten der Tab. 6 ermittelt, wobei für die Optimierung eine Simplex-Routine^[7] verwendet wurde. Das alternative Reaktions-Schema, bei dem 6 bzw. 7 ausgehend von 4 gebildet werden, kann aufgrund der kinetischen Daten nicht ausgeschlossen werden und läßt sich mit vergleichbarer Fehlergrenze an die experimentellen Daten anpassen.

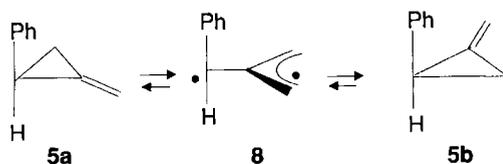
$$k_{5,4} = (8.71 \pm 3.04) \cdot 10^{13} \cdot \exp[-(38.24 \pm 0.28) \text{ kcal}/RT] \text{ s}^{-1} \quad (1)$$

$$k_{4,5} = (6.31 \pm 1.63) \cdot 1.63 \cdot 10^{13} \cdot \exp[-(39.25 \pm 0.22) \text{ kcal}/RT] \text{ s}^{-1} \quad (2)$$

$$k_{5,6+7} = (3.39 \pm 1.18) \cdot 10^{13} \cdot \exp[-(40.11 \pm 0.25) \text{ kcal}/RT] \text{ s}^{-1} \quad (3)$$

Der Enthalpie-Unterschied zwischen 4 und 5 von nur 1 kcal mol⁻¹ (s. Tab. 4) ist auf den ersten Blick überraschend, findet jedoch eine Erklärung, wenn man die Bildungsenthalpien von Phenylcyclopropan und Styrol ($\Delta H_f^\circ = 35.97$ bzw. 35.30 kcal mol⁻¹^[8]) miteinander vergleicht. Die Reaktionsenthalpien für die Substitution des Benzols mit einer Vinylgruppe und einem Dreiring unterscheiden sich aufgrund dieser Werte um nur 0.4 kcal mol⁻¹^[9], was bedeutet, daß die konjugative Stabilisierung zwischen Phenylgruppe und Dreiring der zwischen Phenylgruppe und Doppelbindung vergleichbar ist.

Der wechselseitigen Umlagerung $5 \rightleftharpoons 4$ ist die Racemisierung des Substrates ($5a \rightleftharpoons 5b$) vorgelagert, bei der das Diradikal 8 durchlaufen werden sollte.



Die Enantiomeren-Trennung von 5 gelang chromatographisch (HPLC) auf eine Cellulose-Triacetat-Säule. Die optische Reinheit konnte gaschromatographisch an einer perentylierten β -Cyclodextrin-Säule zu 49.1 ee bestimmt werden^[10]. Die Racemisierungsgeschwindigkeit wurde bei sechs Temperaturen zwischen 70 und 120°C ermittelt, wobei der Reaktionsverlauf gaschromatographisch verfolgt wurde (perentylierte Cyclodextrin-Säule). Die Temperaturabhängigkeit der in Tab. 2 aufgelisteten Geschwindigkeitskonstanten läßt sich durch die Arrhenius-Gleichung (4) beschreiben, wobei die Fehlerangaben sich wieder auf eine Vertrauensgrenze von 95% beziehen. Die hieraus abgeleiteten Aktivierungsparameter finden sich in Tab. 4.

$$k_{5a,5b} = (0.73 \pm 0.20) \cdot 10^{13} \cdot \exp[-(28.24 \pm 0.19) \text{ kcal}/RT] \text{ s}^{-1} \quad (4)$$

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten der Racemisierung von 5

T [°C]	70.7	81.1	89.9	98.4	109.4	118.7
$k_{5a,5b} \cdot 10^5$ [s ⁻¹]	0.831	2.794	7.309	18.22	53.45	132.1

2. Sauerstoff-Abfang-Versuche

Wird die Gasphasen-Thermolyse von 5 in Gegenwart von Sauerstoff durchgeführt, dann kommt es neben den Umlagerungen zu 4 bzw. 6 und 7 zur Bildung von Peroxiden, wobei die Geschwindigkeit dieser Reaktion bei hohen Sauerstoffmengen streng proportional zur Sauerstoffkonzentration ist (s. Abb. 1 oben). Da die Geschwindigkeit der Isomerisierung $5 \rightarrow 4$ bzw. $5 \rightarrow 6 + 7$ sauerstoffunabhängig und sehr viel langsamer als die Peroxidbildung ist, wird damit nahegelegt, daß die Abfangreaktion über das Diradikal 8 erfolgt.

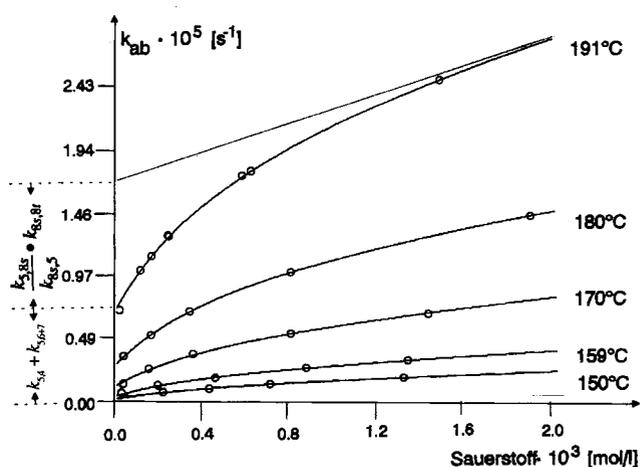
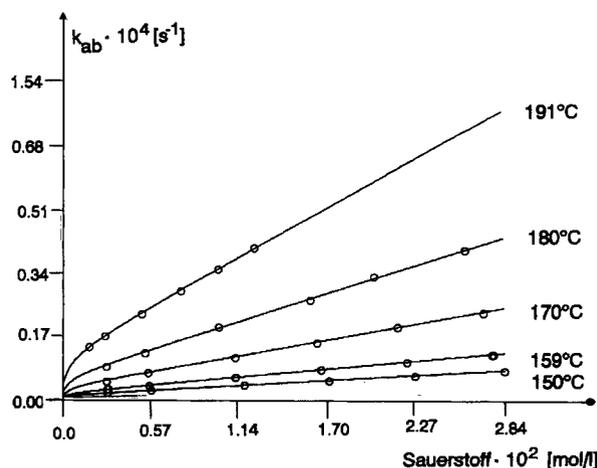


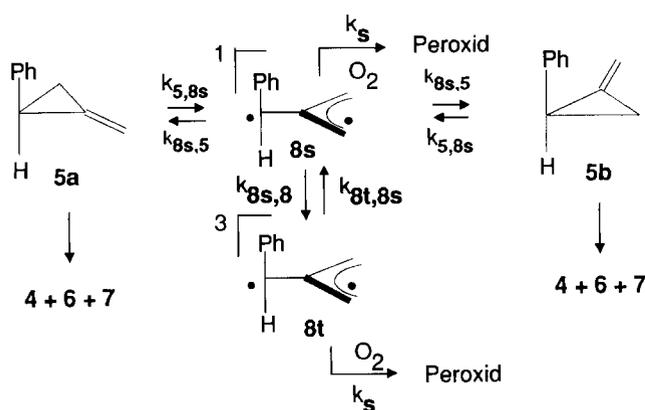
Abb. 1. Sauerstoffabhängigkeit der Geschwindigkeit der Peroxidbildung bei der Gasphasen-Thermolyse von 5 in Gegenwart von Sauerstoff

(oben: hoher Druckbereich; unten: niedriger Druckbereich)

In Analogie zu der Abfang-Kinetik anderer kurzlebiger Diradikale^[11] läßt sich der in Abb. 1 gezeigte nichtlineare Verlauf der Peroxidbildung als Ausdruck konkurrierender Abfangreaktionen des Triplett-(8t) bzw. Singulett-Diradikals (8s) interpretieren. Beide Spin-Isomeren reagieren mit Sauerstoff, wobei jedoch der Triplett-Anteil durch die Intersystem-Crossing-Geschwindigkeit ($k_{8s,8t}$) begrenzt wird. Bei hohen Sauerstoffkonzentrationen, wo ein quantitativer Abfang der Triplett-Diradikale erfolgt, beobachten wir entsprechend eine lineare Abhängigkeit der Peroxidbildung

von der Sauerstoffkonzentration (s. Abb. 1 oben), wobei der Anstieg der Geraden jetzt die Abfanggeschwindigkeit des Singulettts beschreibt. Bei sehr kleinen Sauerstoffkonzentrationen ist dagegen das Singulett \rightleftharpoons Triplett-Gleichgewicht eingestellt, und entsprechend beobachten wir hier einen sehr viel steileren Anstieg der Peroxidkurve (s. Abb. 1 unten). Der Achsenabschnitt beschreibt hier die Abnahme des Substrates durch die Umlagerung in 4 bzw. 6 und 7. Aus der Differenz aus Achsenabschnitt und dem extrapolierten linearen Kurvenast leitet sich die ISC-Geschwindigkeit $k_{8s,8t}$ und aus dem graduellen Übergang des nichtlinearen in den linearen Teil der Abfangkurve die Geschwindigkeit $k_{8t,8s}$ ab. Mit größer werdender Singulett \rightleftharpoons Triplett-Aufspaltung wird das Abknicken der Abfangkurve zu immer kleineren Sauerstoffkonzentrationen verschoben und wird im Extremfall zu einem Achsenabschnitt, so beim planaren Trimethylenmethan^[12].

Schema 2



Die Auswertung der Abfang-Experimente erfolgte in der Weise, daß der nach Schema 2 simulierte Reaktionsverlauf an die in Tab. 7 zusammengestellten Daten angepaßt wurde, wobei für die Geschwindigkeit der Peroxidbildung als stoßkontrollierte Reaktion ein Wert von $k_s = 5.5 \cdot 10^8 - \sqrt{T}$ ^[13] und für die Bildung des Diradikals der aus der Racemisierungsgeschwindigkeit abgeleitete Wert von $k_{5,8s} = 2 \cdot k_{5a,5b}$ (s. Kap. 1) gesetzt wurde. Im Hinblick auf die Annahmen, die bei der Abschätzung von k_s gemacht wurden, sind die so ermittelten Absolutwerte der Geschwindigkeitskonstanten $k_{8s,5}$, $k_{8s,8t}$ und $k_{8t,8s}$ mit größeren Unsicherheits-Intervallen behaftet. Als stoßkontrollierte Reaktion ist die Temperaturabhängigkeit der Peroxidbildung jedoch durch eine Wurzel-Beziehung eindeutig gegeben, so daß die aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten $k_{8s,5}$, $k_{8s,8t}$ und $k_{8t,8s}$ abgeleiteten Aktivierungsenergien und die hierdurch sich ergebende Energiedelle des Diradikals korrekt beschrieben werden sollten. Die angegebenen Fehler wurden durch eine Signifikanzanalyse^[16] ermittelt und beziehen sich auf eine Vertrauensgrenze von 95%. Die aus der Arrhenius-Gleichung (5) abgeleiteten Aktivierungsparameter sind in Tab. 4 zusammengestellt, wobei im Hinblick auf die Unsicherheit von k_s sinnvolle Fehlerangaben nur für die E_a - bzw. ΔH^\ddagger -Werte möglich sind. Für die Gleichungen (6)

und (7) ist die Berechnung von Aktivierungsenthalpien wegen der Annäherung an RT nicht mehr sinnvoll^[17].

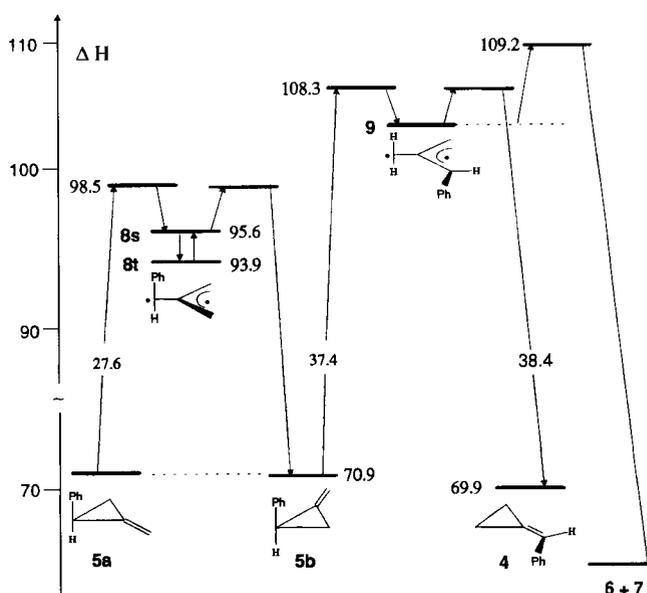
$$k_{8s,5} = 6.61 \cdot 10^{12} \cdot \exp[-(3.6 \pm 0.5) \text{ kcal}/RT] \text{ s}^{-1} \quad (5)$$

$$k_{8s,8t} = 8.52 \cdot 10^7 \cdot \exp[-(0.2 \pm 0.2) \text{ kcal}/RT] \text{ s}^{-1} \quad (6)$$

$$k_{8t,8s} = 8.78 \cdot 10^7 \cdot \exp[-(1.9 \pm 0.3) \text{ kcal}/RT] \text{ s}^{-1} \quad (7)$$

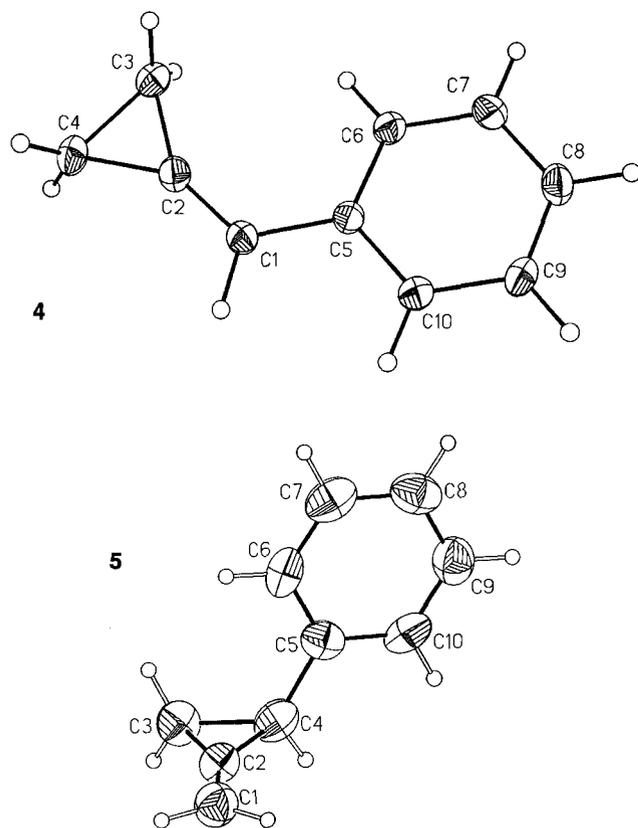
3. Diskussion

Für die Kalibrierung des Energieprofils der Umlagerung von 5 wird die Bildungsenthalpie von einer der Gleichgewichtskomponenten benötigt. Wir haben hierzu die Hydrierwärme von 5 im Isooctan an einem Pd/C-Katalysator nach dem in Lit.^[18] beschriebenen Verfahren bestimmt. Die Ergebnisse der einzelnen Messungen sind in Tab. 8 aufgelistet. Mit der hieraus abgeleiteten Bildungsenthalpie $\Delta H_f^0(5) = 70.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[19] und den Aktivierungsparametern der Tab. 4 resultiert das in Abb. 2 dargestellte Energieprofil.

Abb. 2. Energieprofil [kcal mol⁻¹] der Thermolyse von 5

Die experimentelle Bildungsenthalpie von 5 wird vom MM-2ERW-Kraftfeld^[8] sehr befriedigend reproduziert (ΔH_f^0 : exp. = 70.9, ber. = 70.83 kcal mol⁻¹). Wie die Kristallstruktur (s. Abb. 3) zeigt, befindet sich die Phenylgruppe in einer *syn-anti*-Konformation in bezug auf den Dreiring, obwohl nichtbindende Wechselwirkungen eine hierzu senkrechte Anordnung begünstigen würden. Der Grund für die abweichende Geometrie dürfte in der π -Wechselwirkung zwischen Phenyl- und Dreiring liegen, die nur in der *syn-anti*-Konformation möglich ist und auch vom Kraftfeld als die Minimum-Geometrie ausgewiesen wird.

Für das Umlagerungsprodukt 4 resultiert aus dem Energieprofil in Abb. 2 eine Bildungsenthalpie von $\Delta H_f^0 = 69.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, der ein Kraftfeldwert (MM-2ERW^[8]) von 69.77 kcal mol⁻¹ gegenübersteht. Abweichend von *cis*-Methylstyrol zeigt das Kraftfeld in Übereinstimmung mit der Kristallstruktur (s. Abb. 3) eine praktisch planare Anordnung von Phenyl- und Dreiring an.



4: Bindungslängen [Å]: C(1) - C(2) 1.324 (2), C(1) - C(5) 1.471 (2), C(2) - C(3) 1.465 (2), C(2) - C(4) 1.464 (2), C(3) - C(4) 1.540 (2), C(6) - C(7) 1.388 (2), C(6) - C(5) 1.405 (1), C(7) - C(8) 1.391 (2), C(8) - C(9) 1.385 (1), C(9) - C(10) 1.387 (2), C(10) - C(5) 1.400 (2). Bindungswinkel [°]: C(2)-C(1)-C(5) 125.9 (1), C(1)-C(2)-C(3) 148.7 (1), C(1)-C(2)-C(4) 147.8 (1), C(3)-C(2)-C(4) 63.4 (1), C(2)-C(3)-C(4) 58.3 (1), C(2)-C(4)-C(3) 58.3 (1), C(7)-C(6)-C(5) 120.4 (1), C(6)-C(7)-C(8) 120.7 (1), C(7)-C(8)-C(9) 119.3 (1), C(8)-C(9)-C(10) 120.3 (1), C(9)-C(10)-C(5) 121.2 (1), C(1)-C(5)-C(6) 123.0 (1), C(1)-C(5)-C(10) 119.0 (1), C(6)-C(5)-C(10) 118.1 (1). Torsionswinkel [°]: C(2)-C(1)-C(5)-C(6) -3.4, C(5)-C(1)-C(2)-C(3) 2.5.

5: Bindungslängen [Å]: C(1) - C(2) 1.308 (5), C(2) - C(3) 1.461 (5), C(2) - C(4) 1.481 (5), C(3) - C(4) 1.546 (5), C(4) - C(5) 1.499 (5), C(5) - C(6) 1.382 (5), C(5) - C(10) 1.389 (5), C(6) - C(7) 1.382 (6), C(7) - C(8) 1.276 (6), C(8) - C(9) 1.377 (6), C(9) - C(10) 1.382 (5). Bindungswinkel [°]: C(1)-C(2)-C(3) 150.8 (3), C(1)-C(2)-C(4) 145.8 (3), C(3)-C(2)-C(4) 63.4 (2), C(2)-C(3)-C(4) 59.0 (2), C(2)-C(4)-C(3) 57.7 (2), C(2)-C(4)-C(5) 121.2 (3), C(3)-C(4)-C(5) 122.4 (3), C(4)-C(5)-C(6) 122.6 (3), C(4)-C(5)-C(10) 119.0 (3), C(6)-C(5)-C(10) 118.3 (3), C(5)-C(6)-C(7) 120.7 (4), C(6)-C(7)-C(8) 120.7 (4), C(7)-C(8)-C(9) 119.0 (4), C(8)-C(9)-C(10) 120.6 (4), C(5)-C(10)-C(9) 120.7 (3). Torsionswinkel [°]: C(2)-C(4)-C(5)-C(6) -43.9, C(3)-C(4)-C(5)-C(6) 25.1.

Abb. 3. Kristallstrukturen von 4 und 5

Tab. 3. Erwartungswerte für die Bildungsenthalpie [kcal mol⁻¹] des Diradikals 8

	exp. diese Arbeit	C-H- Dissoziation	MM-EVBH-[25]		AM1[26]	
			$\varphi = 45^\circ$	$\varphi = 90^\circ$	$\varphi = 45^\circ$	$\varphi = 90^\circ$
ΔH_f° Singulett	95.6	99.55	90.10	106.81	93.32	
ΔH_f° Triplett	93.9	93.02[21]	88.46	92.40	92.71	

Für die Diradikale 8t und 8s ergeben sich nach dem Energieprofil in Abb. 2 Bildungsenthalpien $\Delta H_f^\circ = 93.9$ bzw. 95.6 kcal mol⁻¹, denen in Tab. 4 theoretische Erwartungswerte gegenübergestellt sind. Qualitativ läßt sich die Bildungsenthalpie des Diradikals 8 bereits mit der einfachen C-H-Dissoziations-Methode^[20] gut abschätzen. Das durch die orthogonale Anordnung nahegelegte Bild von einem nicht miteinander wechselwirkenden Benzyl- und Allyl-Radikal beschreibt das Diradikal 8 augenscheinlich sehr befriedigend.

Tab. 4. Aktivierungsparameter für die Umlagerungsreaktionen von 5

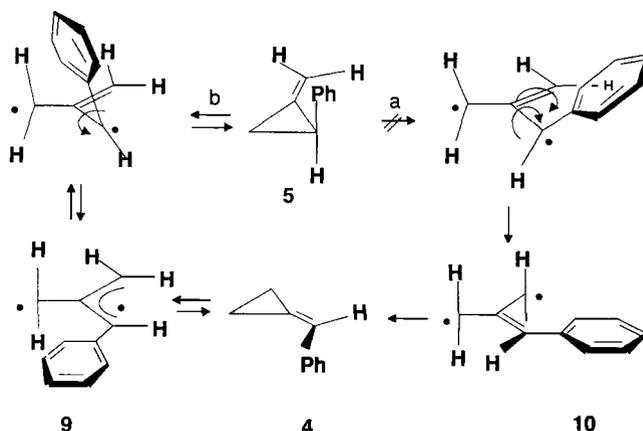
Reaktion	Ea [kcal mol ⁻¹]	log A	ΔH^\ddagger [kcal mol ⁻¹]	ΔS^\ddagger [cal mol ⁻¹ K ⁻¹]
5a → 5b	28.24±0.19	12.86±0.08	27.51±0.19	-2.08±0.39
5 → 4	38.24±0.28	13.94±0.13	37.39±0.28	2.56±0.59
4 → 5	39.25±0.22	13.80±0.10	38.42±0.22	5.94±0.44
5 → 6+7	40.11±0.25	13.53±0.13	39.11±0.25	4.32±0.59
8s → 5	3.6±0.5	12.82	2.8±0.5	1.32
8s → 8t	0.2±0.2	6.94		
8t → 8s	1.9±0.3	7.94		

Die mit der MM-EVBH- oder der AM1-Methode berechneten Bildungsenthalpien für das Diradikal 8 zeigen eine ausgeprägte Abhängigkeit von dem Torsionswinkel zwischen der Phenylgruppe und dem Dreiring. Im Hinblick auf die ungewisse Geometrie des Diradikals erscheint die Übereinstimmung akzeptabel.

Im Gegensatz zu der Racemisierung (5a ↔ 5b) wird die Umlagerung 5 → 4 durch Sauerstoff nicht beeinflusst. Damit wird zwingend demonstriert, daß diese Reaktion nicht über das Intermediat 8 erfolgt. Wenn das Einschwenken der Phenylgruppe in die Ebene des Dreirings aber bereits im Primärschritt der Umlagerung stattfindet, haben wir zwei Fälle zu diskutieren, die Rotation in Richtung auf die exocyclische Doppelbindung (a), und die im entgegengesetzten Sinn (b) (s. Schema 3).

Im ersten Fall (a) kann es aus sterischen Gründen nicht zur Ausbildung eines orthogonalen Diradikals vom Typ 2 kommen. Mit dem Einschwenken der Phenylgruppe in die Ringebene wird die ehemals exocyclische Methylengruppe zwangsläufig aus der Molekülebene gedrängt. Das hierbei gebildete bis-orthogonale Diradikal 10 hat die Geometrie eines schwingungsmäßig angeregten Umlagerungsproduktes 4 und sollte daher nicht als Intermediat fungieren können. Als konzertierter Prozeß ist diese Reaktion auf der anderen Seite aufgrund der Orbitalsymmetrie verboten ($\sigma_a^2 + \pi_a^2$).

Schema 3

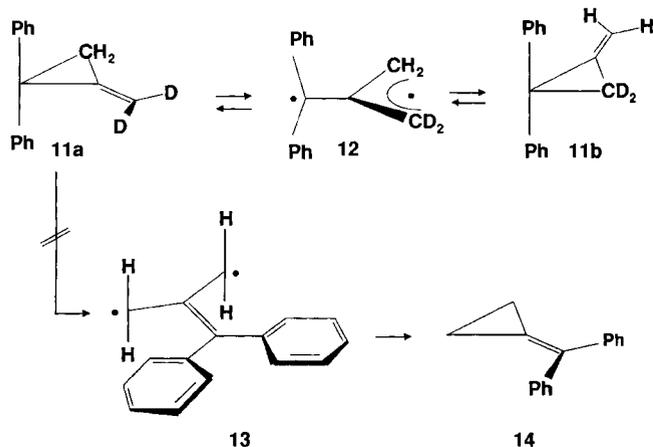


Die Rotation im umgekehrten Sinn (b) führt zu einem orthogonalen Trimethylenmethan-Diradikal 9, von dem wir erwarten sollten, daß es in Analogie zum Diradikal 8 durch

Sauerstoff abgefangen wird. Wenn trotzdem die Bildung von **4** durch Sauerstoff nicht meßbar verlangsamt wird, wird damit die Bildung von **9** nicht ausgeschlossen. Im Gegensatz zu **8** ist die Bildung von **9** bei der Temperatur der Abfangreaktion (150–190 °C) noch nicht reversibel, so daß der abfangbare Anteil auf ca. $k_s[\text{O}_2]/k_{8s,5} \approx 3 \cdot 10^{-3}$ zu veranschlagen ist, der weit unter dem der experimentellen Nachweisgrenze bleibt. Geht man mit der Abfangreaktion in einen Temperaturbereich, wo **9** reversibel gebildet wird, dann verhindert die sehr viel größere Gleichgewichtskonzentration von **8** eine Analyse der Abfangreaktion von **9**.

Wenn in der Tat die Bildung von **4** über das intermediäre Diradikal **9** erfolgt, wird die kinetische Benachteiligung der Umlagerung **5** → **4** gegenüber der Racemisierung (**5a** ⇌ **5b**) verständlich. Die in **8** vorhandene Benzylstabilisierung von $10.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[24] wird in **9** gegen die Differenz aus Cinnamyl- und Allylstabilisierung (17.4 ^[27] – $13.5 = 3.9 \text{ kcal mol}^{-1}$) eingetauscht. Die hieraus resultierende Destabilisierung von **9** gegenüber **8** von $\Delta E = 8.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ kommt dem Unterschied der Aktivierungsenthalpien der korrespondierenden Reaktionen [$\Delta H^\ddagger(\mathbf{5} \rightarrow \mathbf{8}) - \Delta H^\ddagger(\mathbf{5a} \rightleftharpoons \mathbf{5b}) = 37.4 - 27.6 = 9.8 \text{ kcal mol}^{-1}$] nahe.

Eine Stütze für den obigen Mechanismus der Umlagerung **5** → **4** ergibt sich durch den Vergleich mit der analogen Reaktion des Diphenyl-Derivats **11**^[28]. Die entartete Umlagerung **11a** ⇌ **11b** erfährt hier dank der Stabilisierung von **12** durch die Benzhydrylgruppe eine deutliche Beschleunigung gegenüber der Racemisierung von **5** [$\Delta H^\ddagger(\mathbf{11a} \rightarrow \mathbf{11b}) = 22.1$ ^[28] vs. $\Delta H^\ddagger(\mathbf{5a} \rightarrow \mathbf{5b}) = 27.51 \text{ kcal mol}^{-1}$]. Auf der anderen Seite wird die Umlagerung in das thermodynamisch stabilere Isomere **14** auch unter drastischen Bedingungen nicht beobachtet^[28]. Das Einschwenken der geminalen Diphenylgruppe in die Ringebene würde unabhängig von der Rotationsrichtung die Generierung des bis-orthogonalen Diradikals **13** erzwingen, was einer symmetrieverbotenen, konzertierten Reaktion ($\sigma_a^2 + \pi_a^2$) gleichkäme.



Über die Bildung von **6** + **7** kann keine definitive Aussage gemacht werden. Wie die bei 190 °C durchgeführten Sauerstoff-Abfangversuche andeuten, wird ihre Bildungsgeschwindigkeit durch Sauerstoff nicht verlangsamt. Damit

dürfte **8** als Vorläufer ausscheiden, und es wird **9** als Intermediat nahegelegt.

Tab. 5. Relative^[a] Energien [kcal mol^{-1}] des orthogonalen Trimethylenmethans

	Mindo/2 ^[29]	HF ^[30]	GVB-CI ^[31]
Triplet	9	16.9	18.2
Singulett	12	18.5	20.2

^[a] Auf die Energie des planaren Triplet-Diradikals bezogen.

Tab. 6. Daten der Thermolyse von **5**

Temp	Zeit	5	4	6+7	Temp	Zeit	5	4	6+7
[°C]	[s]	[%]	[%]	[%]	[°C]	[s]	[%]	[%]	[%]
150.66	1000	99.85	0.15	0.00	210.73	800	71.55	27.17	1.28
	31700	95.03	4.78	0.19		2400	38.77	57.82	3.41
	59500	90.84	8.72	0.44		4800	22.92	71.83	5.25
	84800	86.51	12.82	0.67		6700	19.47	74.26	6.27
	118600	82.61	17.31	0.09		10100	17.10	75.06	7.84
	146300	78.18	20.77	1.06		11300	17.08	74.57	8.35
177000	74.09	24.63	1.27						
150.66	1500	99.70	0.30	0.00	221.19	800	47.99	49.33	2.67
	28500	95.56	4.24	0.20		1700	26.93	68.41	4.66
	63800	90.15	9.31	0.54		2600	20.55	73.57	5.88
	91000	86.06	13.10	0.85		3500	19.14	73.90	6.97
	156000	77.51	21.21	1.28		4400	17.98	74.07	7.95
	248000	66.22	31.68	2.11		5300	17.15	73.90	8.94
				6200	17.45	72.69	9.86		
159.87	900	99.61	0.39	0.00	221.19	600	56.98	40.89	2.13
	8000	96.69	3.16	0.15		1200	34.67	61.53	3.81
	15500	93.65	6.13	0.22		1800	25.59	69.44	4.97
	22800	90.48	9.21	0.31		2400	21.09	73.10	5.81
	32200	86.77	12.80	0.43		3000	19.60	73.87	6.53
	38800	83.91	15.52	0.57		3600	18.70	74.07	7.23
50000	80.02	19.27	0.71	4200	17.90	74.23	7.87		
159.87	900	99.61	0.39	0.00	230.76	400	45.77	50.82	3.41
	4600	98.14	1.78	0.08		1000	24.40	69.46	6.14
	23900	90.57	8.99	0.44		1500	20.34	71.95	7.71
	83000	69.70	28.60	1.70		2000	19.27	71.545	9.18
	99500	64.78	33.23	1.99		2500	18.54	70.93	10.53
	111000	62.49	35.37	2.13		3000	17.98	70.15	11.86
				3500	17.88	69.04	13.07		
171.18	700	98.99	1.01	0.00	250.78	800	22.37	65.67	11.96
	3600	95.58	4.22	0.19		3200	14.33	50.32	35.35
	8700	89.40	9.98	0.63		4400	12.15	43.01	44.84
	28700	67.76	30.31	1.93		5600	10.41	36.76	52.83
	39700	58.97	38.50	2.53		6900	8.55	31.20	60.25
	52600	49.40	47.41	3.19		7800	7.52	27.68	64.80
				9000	6.67	23.04	70.29		
181.00	1000	96.95	2.87	0.19	260.64	600	21.03	62.14	16.84
	9000	74.40	24.09	1.51		2000	13.02	44.61	42.38
	15000	60.68	36.92	2.39		2700	10.69	37.16	52.15
	18200	54.99	42.22	2.80		3400	8.97	30.75	60.28
	21800	48.53	48.16	3.31		4100	7.29	25.64	67.07
	26800	41.82	54.42	3.76		5500	4.91	17.81	77.28
191.01	700	94.15	5.51	0.33	261.19	800	21.14	57.92	20.94
	1900	85.50	13.78	0.72		2100	12.92	42.48	44.60
	3900	72.27	26.26	1.47		3400	8.74	29.85	61.41
	6100	60.36	37.51	2.13		4000	7.52	25.15	67.33
	8300	50.36	46.93	2.71		4600	6.22	21.41	72.37
	10400	42.88	53.90	3.22					
12600	37.21	59.05	3.74						
200.77	800	85.72	13.66	0.61	271.15	500	21.21	54.84	23.96
	3000	57.10	40.68	2.22		1500	10.30	33.75	55.94
	4300	45.00	51.99	3.01		2000	7.76	25.78	66.46
	5800	35.39	60.88	3.72		2500	5.72	19.88	74.40
	7700	28.00	67.59	4.41		3000	4.45	14.85	80.69
						3500	3.30	11.43	85.26
200.72	1000	83.60	15.67	0.73	280.81	400	17.91	48.82	33.27
	3000	57.59	40.23	2.18		1900	3.50	11.47	85.03
	5300	39.73	56.90	3.37		2400	2.13	7.16	90.71
	7700	28.64	67.02	4.34		2900	1.29	4.40	94.31
						3400	0.78	2.64	96.58
						3900	0.47	1.55	97.98
210.73	800	70.95	27.74	1.32		4600	0.25	0.95	98.80
	2000	43.90	53.01	3.09					
	3200	30.13	65.59	4.27					
	4400	23.43	71.39	5.18					
	5600	19.94	74.23	5.83					
	6800	18.42	75.13	6.45					

Wie die Abfangversuche mit Sauerstoff zeigen, ist das orthogonale Diradikal **8** ein echtes Intermediat, dem ein Triplet-Grundzustand mit einem 1.7 kcal mol⁻¹ höher liegenden Singulett-Zustand zugesprochen werden muß. Die hier beobachtete Singulett \rightleftharpoons Triplet-Aufspaltung entspricht den theoretischen Erwartungen. Wie Tab. 5 zeigt, wird beim Grundkörper für das orthogonale Trimethylenmethan ein

Triplet-Grundzustand mit einem ca. 2 kcal mol⁻¹ höher liegenden Singulett berechnet.

Die Stereospezifität der Methylencyclopropan-Umlagerung findet seine Erklärung in der konformativen Stabilität des intermediären orthogonalen Trimethylenmethans. Diese Stabilität ist für den Singulett-Zustand im Hinblick auf die Energieabstufung der Tab. 1 unmittelbar verständlich. Die

Tab. 7. Daten der Thermolyse von **5** (jeweils ca. $1 \cdot 10^{-6}$ mol l⁻¹) in Gegenwart von Sauerstoff

Temp	Sauerstoff	Zeit	5	4	6 + 7	Temp	Sauerstoff	Zeit	5	4	6 + 7	Temp	Sauerstoff	Zeit	5	4	6 + 7		
[C°]	[mol · l ⁻¹]	[s]	[%]	[%]	[%]	[C°]	[mol · l ⁻¹]	[s]	[%]	[%]	[%]	[C°]	[mol · l ⁻¹]	[s]	[%]	[%]	[%]		
150.66	0.02839	0	99.82	0.18	0.00	150.61	0.000039	0	99.84	0.16	0.00	159.87	0.000864	0	99.50	0.50	0.00		
		3600	64.44	0.77	0.00			26300	86.55	4.79	0.19			10900	71.27	5.27	0.00		
		6700	43.76	1.13	0.00			54400	79.08	9.49	0.41			22800	49.27	8.08	0.22		
		9900	28.98	1.26	0.00			83800	70.97	13.17	0.60			34300	34.45	10.75	0.29		
		13000	19.70	1.34	0.00			119700	63.58	18.19	0.83			46500	24.39	12.46	0.34		
		16300	12.92	1.46	0.00			145000	58.01	20.61	0.97			57900	17.10	13.01	0.38		
		19500	8.72	1.50	0.00			172700	51.94	22.68	1.23			72400	11.23	14.14	0.41		
								200000	47.61	25.80	1.37								
								219000	44.43	26.83	1.45			159.87	0.000449	0	99.49	0.51	0.00
150.71	0.02271	0	99.75	0.25	0.00									11900	73.38	5.74	0.17		
		4200	64.99	0.86	0.00									25100	54.91	10.12	0.33		
		7300	47.45	1.26	0.00	159.82	0.02762	0	99.39	0.61	0.00			39100	41.06	12.81	0.45		
		10800	32.93	1.31	0.00			1600	68.53	1.15	0.00			52200	31.10	15.08	0.53		
		14600	22.26	1.42	0.00			3200	46.52	1.81	0.00			66300	23.21	16.85	0.61		
		18300	15.21	1.62	0.00			5000	30.82	1.85	0.00			81600	17.32	18.32	0.68		
		23500	8.93	1.62	0.00			7100	18.74	1.99	0.00								
150.66	0.01715	0	99.76	0.25	0.00	159.82	0.02772	0	99.39	0.61	0.00	159.87	0.000191	0	99.55	0.45	0.00		
		4300	70.79	0.82	0.00			1400	70.76	1.13	0.00			24900	65.87	10.80	0.39		
		8700	49.30	1.31	0.00			2700	51.89	1.68	0.00			38500	53.69	14.94	0.59		
		13000	34.79	1.78	0.00			4100	37.47	1.58	0.00			57700	40.59	18.04	0.78		
		17300	24.33	1.73	0.00			5400	27.61	1.72	0.00			84300	27.64	22.88	0.96		
		21600	17.30	2.01	0.00			6700	20.31	1.97	0.00			113700	18.30	24.46	1.24		
		25900	12.02	2.04	0.00			8000	14.85	2.14	0.00			151000	11.26	27.22	1.41		
150.66	0.01165	0	99.76	0.24	0.00	159.82	0.02218	0	99.42	0.58	0.00	159.87	0.000025	0	99.53	0.47	0.00		
		7200	65.58	1.21	0.00			1300	76.98	1.31	0.00			31100	76.01	12.92	0.65		
		14600	41.93	1.80	0.00			2600	59.55	1.61	0.00			64000	58.10	24.06	1.30		
		20700	29.26	2.25	0.00			3900	45.86	1.72	0.00			88500	48.59	29.93	1.67		
		27400	19.80	2.44	0.00			5200	35.62	2.13	0.00			115700	39.35	35.82	2.00		
		33400	13.80	2.66	0.00			6900	25.70	2.14	0.00			144900	32.13	40.34	2.20		
		33500	9.99	2.68	0.00			8700	18.17	2.39	0.00			170200	27.32	42.75	2.49		
														197300	22.92	45.13	2.64		
150.66	0.005652	0	99.78	0.22	0.00	159.82	0.01662	0	98.94	1.06	0.00	171.49	0.02712	0	97.60	240	0.00		
		42300	22.49	3.48	0.00			2200	70.37	1.35	0.00			2900	21.13	5.27	0.00		
		55700	13.70	3.89	0.00			4200	51.61	1.88	0.00			3700	14.03	5.31	0.00		
		84400	5.15	4.23	0.00			6400	37.18	2.26	0.00			4700	8.94	5.39	0.00		
								8500	26.90	2.52	0.00								
								10600	19.50	2.97	0.00								
								12800	13.35	2.64	0.00								
150.66	0.002864	0	99.82	0.18	0.00	159.87	0.01111	0	99.48	0.52	0.00	171.49	0.02160	0	97.89	2.11	0.00		
		29800	47.92	3.38	0.00			3100	71.16	1.67	0.00			700	72.47	3.03	0.00		
		59800	22.97	4.99	0.00			6200	50.94	2.50	0.00			1500	51.13	4.06	0.00		
		87700	11.44	5.59	0.00			9300	35.20	2.95	0.00			2300	36.84	4.63	0.00		
		113500	6.09	5.42	0.00			12400	25.20	3.50	0.00			3100	25.85	5.27	0.00		
150.61	0.001304	0	99.89	0.11	0.00			15600	17.61	3.76	0.00			3900	18.73	5.61	0.00		
		20400	67.68	3.48	0.00			18600	12.55	3.76	0.00			4700	12.97	5.03	0.00		
		43100	44.80	6.00	0.00									800	73.30	3.15	0.00		
		61100	32.11	6.43	0.00									1700	54.32	3.98	0.00		
		80300	22.66	7.81	0.17									2600	40.04	4.51	0.00		
		98400	16.18	8.83	0.19	159.85	0.005538	0	99.62	0.38	0.00			3500	29.82	5.11	0.00		
		104000	14.84	8.11	0.17			4700	69.45	1.97	0.00			4400	21.93	5.64	0.00		
		118900	11.26	8.46	0.24			9500	50.15	3.07	0.00			5300	16.39	5.94	0.00		
								14000	37.18	3.98	0.00								
150.61	0.000699	0	100.00	0.00	0.00			18700	26.95	4.54	0.00	171.49	0.01110	0	98.36	1.64	0.00		
		27000	67.49	4.61	0.00			23500	19.50	5.05	0.00			800	80.65	2.75	0.00		
		52100	47.40	6.91	0.19			28400	13.89	5.48	0.00			2000	59.73	4.61	0.00		
		78000	33.40	8.95	0.26									4400	33.00	5.59	0.00		
		102500	23.54	9.93	0.29									5600	24.37	5.99	0.00		
		103300	23.67	10.37	0.31	159.87	0.002905	0	99.60	0.40	0.00			6800	18.25	6.43	0.00		
		130800	16.55	11.46	0.34			6300	71.29	2.49	0.00								
		154100	11.88	11.43	0.35			15000	45.71	4.44	0.10								
								22400	32.07	5.68	0.14								
								29100	23.50	6.69	0.14								
								36300	16.95	7.24	0.14								
150.61	0.000422	0	100.00	0.00	0.00							171.49	0.005490	0	98.52	1.48	0.00		
		33600	69.47	5.76	0.17									800	86.51	2.45	0.00		
		59600	53.28	7.86	0.29									3800	54.16	5.12	0.13		
		87300	40.29	10.78	0.40									6700	34.80	6.80	0.14		
		117400	29.45	12.52	0.44									9600	21.94	7.45	0.18		
		144600	22.34	13.77	0.51									12700	13.85	8.46	0.26		
		176000	16.31	14.75	0.53									15400	9.02	8.27	0.25		
		207400	12.15	15.05	0.58														
150.61	0.000216	0	99.79	0.21	0.00							171.49	0.002837	0	98.46	1.54	0.00		
		27000	77.85	4.83	0.19									18100	14.88	11.40	0.31		
		49900	65.06	8.26	0.30														

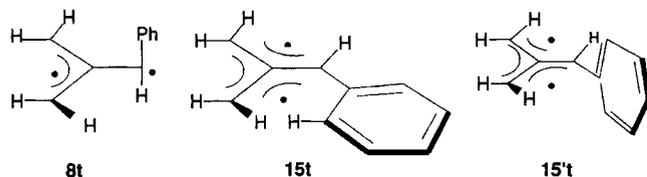
Tab. 7 (Fortsetzung)

Temp	Sauerstoff	Zeit	5	4	6 + 7	Temp	Sauerstoff	Zeit	5	4	6 + 7	Temp	Sauerstoff	Zeit	5	4	6 + 7
[C°]	[mol l ⁻¹]	[s]	[%]	[%]	[%]	[C°]	[mol l ⁻¹]	[s]	[%]	[%]	[%]	[C°]	[mol l ⁻¹]	[s]	[%]	[%]	[%]
171.49	0.001417	0	98.66	1.34	0.00	181.00	0.001889	0	96.04	3.96	0.00	190.96	0.001488	0	91.14	8.65	0.21
		4300	68.52	6.60	0.24			1900	65.22	8.75	0.24			900	67.92	16.01	0.40
		9500	44.65	11.02	0.34			3700	46.32	11.94	0.37			1900	49.79	20.16	0.56
		15300	27.31	13.94	0.41			5600	33.02	15.44	0.44			2700	37.35	22.07	0.63
		19200	19.73	15.15	0.43			7700	22.68	17.02	0.49			3500	29.04	25.13	0.76
		23500	13.74	15.66	0.46			9500	16.71	18.44	0.56			4300	22.78	26.20	0.79
		28200	9.56	16.64	0.50			11500	11.84	19.03	0.57			5100	17.78	27.53	0.82
														5900	13.94	27.95	0.85
171.49	0.000793	0	98.57	1.43	0.00	181.00	0.000800	0	96.48	3.52	0.00	190.96	0.000626	0	91.28	8.43	0.29
		5400	69.12	8.42	0.28			2800	66.01	11.51	0.39			1400	61.63	17.28	0.64
		10300	49.43	12.39	0.39			6800	40.04	18.86	0.65			2800	43.42	23.87	0.92
		16100	33.99	15.37	0.50			9700	27.68	22.29	0.79			4200	31.56	28.04	1.17
		22000	23.38	18.25	0.62			12600	19.64	24.43	0.92			5500	23.65	29.72	1.41
		27400	16.53	19.72	0.66			15400	13.96	25.70	0.96			6900	17.61	33.08	1.54
		33000	11.64	21.22	0.71			18200	10.22	26.19	1.00			8300	13.26	33.93	1.62
171.49	0.000351	0	98.62	1.38	0.00	181.00	0.000338	0	96.87	3.13	0.00	190.96	0.000586	0	91.15	8.62	0.23
		6300	70.37	9.04	0.32			3600	69.04	13.98	0.52			1500	62.87	19.33	0.57
		13100	50.90	14.77	0.57			7300	48.88	21.70	0.84			2900	44.12	24.96	0.78
		21300	35.00	19.95	0.79			11000	34.58	27.00	1.27			4300	31.32	29.08	0.99
		27600	26.76	22.64	1.04			14800	24.93	30.91	1.46			5700	22.78	31.99	1.19
		34600	19.49	25.16	1.17			18400	18.35	32.99	1.59			7100	16.82	33.87	1.32
		41600	14.52	26.40	1.25			22300	13.50	33.34	1.69			8700	12.09	34.73	1.48
171.49	0.000149	0	98.65	1.35	0.00	181.00	0.000162	0	96.83	3.17	0.00	190.96	0.000248	0	92.81	6.93	0.26
		7200	74.04	10.82	0.40			4400	68.96	16.36	0.68			1800	65.33	19.12	0.84
		17600	51.85	20.14	0.85			9300	48.81	26.61	1.17			3600	47.99	29.54	1.44
		27900	36.95	27.04	1.32			14600	33.88	34.23	1.78			5400	34.89	35.25	1.75
		39600	25.30	30.83	1.59			19500	24.65	39.35	2.06			7300	25.56	39.31	2.06
		50400	18.50	34.73	1.75			24500	18.26	40.93	2.26			9000	19.69	41.84	2.26
		61500	13.46	35.65	1.95			29700	13.60	41.76	2.46			11000	14.90	43.04	2.40
171.49	0.000036	0	98.64	1.36	0.00	181.00	0.000036	0	96.92	3.08	0.00	190.96	0.000250	0	90.60	9.12	0.28
		16800	66.74	21.33	1.05			5200	71.69	18.52	0.88			2100	61.54	22.86	0.89
		34900	47.84	36.60	2.07			10400	56.30	30.86	1.67			4300	41.42	31.60	1.48
		53100	34.72	45.49	2.58			15500	43.77	39.35	2.22			6400	28.70	37.57	1.84
		75000	24.37	53.53	3.24			20600	35.25	45.60	2.70			8500	20.47	40.71	2.07
		89700	19.80	56.15	3.57			26600	27.37	50.56	3.02			10600	15.05	41.62	2.28
		108000	16.01	57.76	3.88			32800	21.92	55.23	3.37			12600	11.46	43.71	2.40
181.10	0.02647	0	93.02	6.98	0.00	191.01	0.01293	0	90.43	9.57	0.00	190.96	0.000171	0	92.29	7.45	0.26
		800	43.91	8.71	0.00			800	41.05	13.74	0.11			800	80.16	13.09	0.58
		1600	20.81	9.82	0.00			1600	18.75	15.01	0.19			1630	69.84	19.06	0.85
		2400	10.09	9.88	0.00			2400	8.88	15.54	0.21			3100	55.69	27.48	1.40
181.10	0.02114	0	94.55	5.45	0.00	191.01	0.01048	0	91.47	8.53	0.00	190.96	0.000171	0	92.29	7.45	0.26
		700	54.86	7.35	0.00			800	46.76	12.94	0.10			800	80.16	13.09	0.58
		1500	29.11	8.35	0.00			1600	23.59	14.52	0.19			1630	69.84	19.06	0.85
		2300	16.65	9.33	0.00			2400	12.25	15.12	0.19			3100	55.69	27.48	1.40
		3100	8.78	8.99	0.00			3200	6.31	14.96	0.17			4800	43.02	34.38	1.80
181.10	0.01598	0	95.93	4.07	0.00	191.01	0.007934	0	91.99	7.87	0.13	190.96	0.000117	0	89.97	9.65	0.38
		800	57.44	6.10	0.00			800	51.86	12.31	0.19			1700	69.35	21.91	0.97
		1600	35.28	7.33	0.00			1600	29.41	14.69	0.17			4100	49.24	33.93	1.76
		2100	25.61	7.77	0.00			2400	16.92	15.68	0.28			6500	35.14	42.19	2.31
		2900	15.90	8.26	0.00			3200	9.85	16.38	0.32			8900	25.67	46.71	2.63
		3700	9.61	8.46	0.00			4000	5.71	15.84	0.33			11300	19.50	49.38	2.87
181.10	0.01066	0	96.45	3.55	0.00	191.01	0.005371	0	92.79	7.10	0.11	190.96	0.000023	0	92.19	7.45	0.36
		700	70.48	5.68	0.13			800	59.03	11.99	0.22			2300	70.33	24.40	1.22
		1500	48.38	7.14	0.16			1600	37.55	14.88	0.32			4900	53.32	38.93	2.22
		2300	33.48	8.23	0.17			2400	24.28	17.08	0.35			8100	38.56	49.73	3.00
		3100	23.33	8.87	0.14			3200	15.75	17.90	0.39			10900	29.75	55.79	3.49
		3900	16.29	9.30	0.19			4000	10.23	18.02	0.40			13700	24.19	60.43	3.93
		4700	11.47	9.59	0.18			4800	6.82	18.61	0.44			16800	19.84	64.40	4.33
181.10	0.005376	0	96.61	3.39	0.00	191.01	0.002759	0	93.70	6.14	0.15	190.96	0.000023	0	92.19	7.45	0.36
		1300	64.97	6.54	0.15			800	67.10	11.69	0.26			2300	70.33	24.40	1.22
		2800	43.00	9.45	0.21			1600	49.25	16.32	0.36			4900	53.32	38.93	2.22
		4200	28.24	10.83	0.25			2400	34.48	17.37	0.40			8100	38.56	49.73	3.00
		5700	18.15	11.44	0.26			3200	25.05	18.90	0.45			10900	29.75	55.79	3.49
		7200	11.96	11.94	0.29			4000	18.45	20.31	0.52			13700	24.19	60.43	3.93
		8700	7.80	12.33	0.29			4800	13.54	20.50	0.54			16800	19.84	64.40	4.33
181.10	0.002834	0	96.57	3.35	0.08	191.01	0.001732	0	94.40	5.47	0.13	190.96	0.000023	0	92.19	7.45	0.36
		2700	54.96	9.50	0.26			2000	46.40	16.43	0.47			2300	70.33	24.40	1.22
		5600	30.38	13.61	0.42			3000	32.85	18.80	0.55			4900	53.32	38.93	2.22
		8200	17.73	15.26	0.51			4000	23.89	21.25	0.62			8100	38.56	49.73	3.00
		11000	10.22	15.83	0.53			5000	17.17	21.85	0.68			10900	29.75	55.79	3.49
		13600	5.96	15.59	0.53			6000	12.75	23.30	0.72			13700	24.19	60.43	3.93
		16400	3.64	15.46	0.28									16800	19.84	64.40	4.33

Beobachtung, daß beim Phenylderivat **5** auch der orthogonale Triplett-Zustand **8t** zugänglich ist, läßt fragen, warum die Thermolyse von **5** keinen Hinweis auf den Prozeß einer Rotation $8t \rightarrow 15t$ gibt.

Der für den Grundkörper berechnete Energiegewinn für eine solche Umlagerung von 15 kcal mol^{-1} (s. Tab. 1) sollte für das Phenyl-substituierte Diradikal wesentlich kleiner sein. Während im orthogonalen Diradikal **8** die volle Ben-

zylstabilisierung von $10.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[24] wirksam wird (s. oben), dürfte der Substituenten-Effekt im planaren Diradikal auf wenige kcal mol^{-1} schrumpfen. Wie der Vergleich von Allyl- und Cinnamyl-Stabilisierung (13.5 ^[24] vs. 17.4 ^[27] kcal mol^{-1}) zeigt, fällt die Stabilisierungsenergie ungepaarter Elektronen bei Vergrößerung des π -Systems schnell ab.



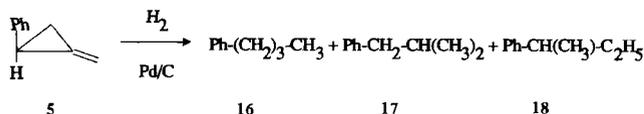
Darüber hinaus kommt es in **15** zu einer substantiellen sterischen Behinderung zwischen Phenylgruppe und dem cisoiden Methylenwasserstoff. Aber selbst wenn man unterstellt, daß die Phenylgruppe zum Abbau dieser Wechselwirkung vollständig aus der Ringebeine gedreht wird (**15'**), dann sollte der Übergang **8t** \rightarrow **15't** nach wie vor exotherm ($15.2 - 10.5 = 4.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) sein. Die Möglichkeit einer Überschätzung der Stabilisierung des planaren Triplett-Zustandes wird damit nahegelegt. Die Bildung von **15't** hätte Anlaß zur Bildung von Dimeren geben sollen und steht auch in direktem Widerspruch zu den Sauerstoff-Abfang-Experimenten. Der nichtlineare Verlauf der Abfangkurve (Abb. 1) begrenzt die Energiedifferenz der im Gleichgewicht stehenden Diradikale auf Werte $< 2 \text{ kcal mol}^{-1}$.

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

Experimenteller Teil

1. *Kinetische Messungen* wurden mit der in Lit.^[32] beschriebenen Apparat 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^[7] an den jeweils alle Temperaturen umfassenden Satz der Meßdaten der Tabellen 6 bzw. 7 angepaßt wurden.

2. *Hydrierwärme-Messungen* erfolgten mit der in Lit.^[18] beschriebenen Apparat und der dort angegebenen Methode. Als Lösungsmittel wurde Isooctan und als Katalysator Pd/C (5%) verwendet. Bei der Auswertung wurde der Wasserstoffwert zugrundegelegt. Die in Tab. 8 angegebenen Werte sind um Lösungswärme-Effekte korrigiert^[33], nicht jedoch um die Differenz der Verdampfungswärmen von Edukt und Produkt.



Bei der Hydrierung von **5** wird ein Gemisch der Phenylbutane **16**–**18** erhalten. Die in der letzten Spalte der Tab. 8 angegebenen Hydrierwärmen beziehen sich auf die Reaktion **5** \rightarrow **16**. Für die Umrechnung wurden benutzt: $\Delta H_f^\circ(\mathbf{16}) = -3.28 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[34]; $\Delta H_f^\circ(\mathbf{17}) = -5.14 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[34]; $\Delta H_f^\circ(\mathbf{18}) = -4.15 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[34].

3. *Kristallstruktur-Analysen*^[35]: Die Strukturbestimmungen von **4** und **5** erfolgten mit einem Nicolet-R3m/V-Vierkreisdiffraktometer

mit Graphit-monochromatisierter Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$). Die Kristallzucht erfolgte auf dem Diffraktometer bei 251 K (**4**) bzw. 232 K (**5**) mit einem Miniatur-Zonenschmelzverfahren mit fokussierter Infrarotstrahlung nach Brodalla et al.^[36]. Die Zellbestimmung erfolgte aus 50 bzw. 30 Reflexen im Bereich $20^\circ < 2\theta < 25^\circ$ bzw. $15^\circ < 2\theta < 25^\circ$ (s. Tab. 9).

Tab. 8. Daten der Hydrierwärme-Messungen von **5**

Titrl.- ^{a)} geschw.	Kataly. ^{b)}	H ₂ - ^{c)} Verbr.	Energie ^{d)}	$-\Delta H_H^{e, f)}$	$-\Delta H_H^{e, g, h)}$
0.7454	0.0698	0.1493	5.5689	74.60	
0.7470	0.02313	0.1482	5.5419	74.79	
0.7232	0.0705	0.1449	5.4084	74.65	
0.7480	0.0698	0.1478	5.5115	74.58	
0.7491	0.0725	0.1501	5.6062	74.70	
					74.14 \pm 0.21

^{a)} [$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 10^7$]. – ^{b)} [g]. – ^{c)} [$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 10^6$]. – ^{d)} [$\text{mcal} \cdot \text{s}^{-1}$]. – ^{e)} [$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$]. – ^{f)} **16**: 64.69%, **17**: 31.47%, **18**: 3.84%. – ^{g)} Korrigiert um Lösungsmittel-Effekte. – ^{h)} Bezogen auf **5** \rightarrow **16**.

Tab. 9. Zellparameter von **4** und **5**

	4	5		4	5
a [\AA]	5.580 (2)	5.847 (2)	V [\AA^3]	373.6 (2)	1545.4 (7)
b [\AA]	6.968 (2)	17.075 (5)	Z	2	8
c [\AA]	10.386 (3)	15.478 (5)	d_{ber} [g/cm^3]	1.157	1.119
α [$^\circ$]	102.64 (2)	90	Raumgruppe	P $\bar{1}$	P bca
β [$^\circ$]	95.21 (3)	90			
γ [$^\circ$]	106.08 (2)	90			

Die Datensammlung bei 130 bzw. 200 K ergab 1704 bzw. 1012 unabhängige Reflexe, von denen 1531 bzw. 700 als beobachtet behandelt wurden [$F_o > 4\sigma(F)$]. Die Auswertung erfolgte mit SHELXTL-PLUS auf einem Micro-VAX II-Rechner. Die Differenz-Fourier-Synthese auf der Basis des endgültigen Strukturmodells zeigte ein Maximum von 0.195 e/\AA^3 [0.81 \AA von C(6)] bzw. 0.287 e/\AA^3 und ein Minimum von -0.301 bzw. -0.175 e/\AA^3 . Die R-Werte betragen für **4** $R = 0.0412$ und $R_w = 0.0447$ $\{w^{-1} = [\sigma^2(F_o) + 0.0002 F_o^2]\}$ für 125 Parameter sowie für **5** $R = 0.0532$ und $R_w = 0.0527$ $\{w^{-1} = [\sigma^2(F_o) + 0.0002 F_o^2]\}$ für 101 Parameter. Die Atomfaktoren wurden nach SHELXTL und nach Cromer^[37] berechnet, die Korrekturen für anomale Dispersionen nach Cromer et al.^[38].

^[1] W. v. E. Doering, H. D. Roth, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 2825.

^[2] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie*, Verlag Chemie, Weinheim **1970**.

^[3] W. v. E. Doering, L. Birladeanu, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 499.

^[4] D. A. Dixon, T. H. Dunning, Jr., R. A. Eades, D. A. Kleier, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2878.

^[5] P. Dowd, *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 242; P. Dowd, M. Chow, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6438.

^[6] S. Arora, P. Binger, *Synthesis* **1974**, 801; R. Noyori, H. Takaya, Y. Nakanishi, H. Nozaki, *Can. J. Chem.* **1969**, *47*, 1242.

^[7] S. N. Demming, S. L. Morgan, *Anal. Chem.* **1973**, *45*, 278A.

^[8] W. R. Roth, O. Adamczak, R. Breuckmann, H.-W. Lennartz, R. Boese, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2499.

^[9] $\Delta H_f^\circ(\text{Benzol}) 19.81 + \Delta H_f^\circ(\text{Ethen}) 12.45 - \Delta H_f^\circ(\text{Styrol}) 35.30 = 3.04 \text{ kcal mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(\text{Benzol}) 19.81 + \Delta H_f^\circ(\text{Cyclopropan}) 12.73 - \Delta H_f^\circ(\text{Phenylcyclopropan}) 35.93 = 3.43 \text{ kcal mol}^{-1}$. – $\Delta H_f^\circ(\text{Benzol}) 19.81 + \Delta H_f^\circ(n\text{-Propan}) (-)24.83 - \Delta H_f^\circ(\text{Isopropylbenzol}) 0.96 = 5.98 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[8].

^[10] Wir danken Herrn Dr. F. Scheidt, Bochum, für die Hilfe bei der Enantiomeren-Trennung.

^[11] W. R. Roth, F. Bauer, R. Breuckmann, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2041.

- ^[12] W. R. Roth, M. Winzer, Publikation in Vorbereitung.
- ^[13] Berechnet mit: $Z_{LJ} = N_A \sigma_{AM}^2 (8RT/\pi\mu)^{1/2} \Omega_{AM}^{(2)*}$ ^[14] mit: $\sigma(O_2) = 3.6 \text{ \AA}$ ^[14]; $\sigma(5) = 6.9 \text{ \AA}$ (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^[15] berücksichtigt, daß in Lösung im Mittel nur jeder dritte „Singlet-Encounter-Complex“ zum Produkt führt.
- ^[14] J. Troe, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 4758.
- ^[15] J. Wirtz, E. Asler, E. Gassmann, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 777.
- ^[16] J. A. Nelder, R. Mead, *Comput. J.* **1965**, *7*, 368.
- ^[17] M. Menzinger, R. L. Wolfgang, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 446; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 438.
- ^[18] W. R. Roth, H.-W. Lennartz, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1806.
- ^[19] $\Delta H_f^0(5) = \Delta H_f^0(16) - \Delta H_H(5 \rightarrow 16) = -3.28 + 74.14 = 70.9 \text{ kcal mol}^{-1}$.
- ^[20] W. v. E. Doering, W. R. Roth, R. Breuckmann, L. Figge, H.-W. Lennartz, W.-D. Fessner, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1.
- ^[21] $\Delta H_f^0(2\text{-Benzylpropen}) = 22.42$ ^[8] + $(48.5$ ^[22] - 13.5 ^[23]) + $(46.1$ ^[22] - 10.5 ^[24]) = $93.02 \text{ kcal mol}^{-1}$.
- ^[22] D. Gutman, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 375.
- ^[23] W. v. E. Doering, W. R. Roth, F. Bauer, M. Boenke, R. Breuckmann, J. Ruhkamp, O. Wortmann, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1461–1470.
- ^[24] H. Hippler, J. Troe, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 3803.
- ^[25] W. R. Roth, V. Staemmler, M. Neumann, C. Schmuck, Publikation in Vorbereitung.
- ^[26] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
- ^[27] Ermittelt von M. Herbold aus der Rotationsbarriere des *trans*-3,4-Diphenyl-1,2,5-hexatriens von $\Delta H^\ddagger = 29.86 \text{ kcal mol}^{-1}$ und der Differenz der sterischen Energien von Grund- und Übergangszustand.
- ^[28] J. C. Gilbert, J. R. Butler, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2168.
- ^[29] M. J. S. Dewar, J. S. Wasson, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3197.
- ^[30] D. R. Yorkung, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3754.
- ^[31] J. D. Davis, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4242.
- ^[32] W. Grimme, L. Schumachers, W. R. Roth, R. Breuckmann, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3197.
- ^[33] W. R. Roth, H.-W. Lennartz, W. v. E. Doering, W. R. Dolbier Jr., J. C. Schmidhauser, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1883.
- ^[34] J. B. Pedley, R. D. Naylor, S. P. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, Chapman and Hill, London, **1986**.
- ^[35] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400372 (4) und CSD-400373 (5), der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ^[36] D. Brodalla, D. Mootz, R. Boese, W. Oßwald, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, *18*, 316.
- ^[37] D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1968**, *24*, 321.
- ^[38] D. T. Cromer, D. Lieberman, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 1891.

[260/93]