

### 161. Die Strukturen von vier isomeren Dicyano-dispiro[2.4.2.0]dec-5-enen

von T. Winkler<sup>1)</sup>, W. von Philipsborn<sup>1)</sup>, J. Altman<sup>2)</sup> und D. Ginsburg<sup>2)</sup>

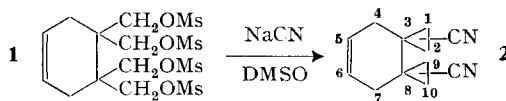
Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich  
und

Department of Chemistry, Technion, Israel Institute of Technology, Haifa

(26. VI. 69)

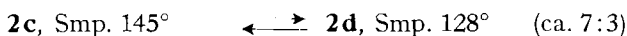
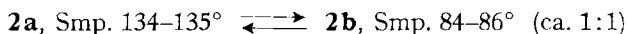
*Summary.* The structures of four isomeric dicyano-dispiro[2.4.2.0]dec-5-enes have been determined by a combination of proton NMR. spectroscopy, chemical equilibration experiments and dipole moment measurements.

1. *Darstellung und chemische Eigenschaften.* «Hope springs eternal in the human breast» [1]. Deshalb versuchten die Autoren aus Haifa, ein Derivat des [4.2.2]Propellans durch Behandlung des Tetramesylats **1** mit Natriumcyanid in Dimethylsulfoxid zu erhalten [2]. Es erfolgte jedoch die *a priori* chemisch wahrscheinlichere Reaktion [3], und ein Gemisch von vier der sechs theoretisch möglichen isomeren Dicyano-dispiro[2.4.2.0]dec-5-ene **2** wurde aus der Reaktionslösung isoliert.



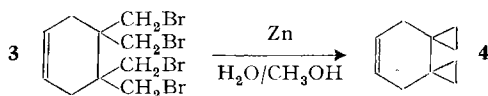
Das Isomerengemisch liess sich durch Chromatographie an Aluminiumoxid auf-trennen. Die sechs möglichen Strukturen für **2** können nun als zwei Reihen von je drei Stereoisomeren betrachtet werden (Formelschema 1).

Die vier isolierten Isomeren lassen sich durch Äquilibration mit Kalium-*t*-butylat in Xylol in zwei Paare unterteilen:



Das Isomere **2d** erweist sich auf Grund seiner grössten Retentionszeit in einer Gas-Chromatographiesäule als die polarste der vier Verbindungen. Es wird auch als letztes Isomere aus einer Säule von neutralem Aluminiumoxid eluiert.

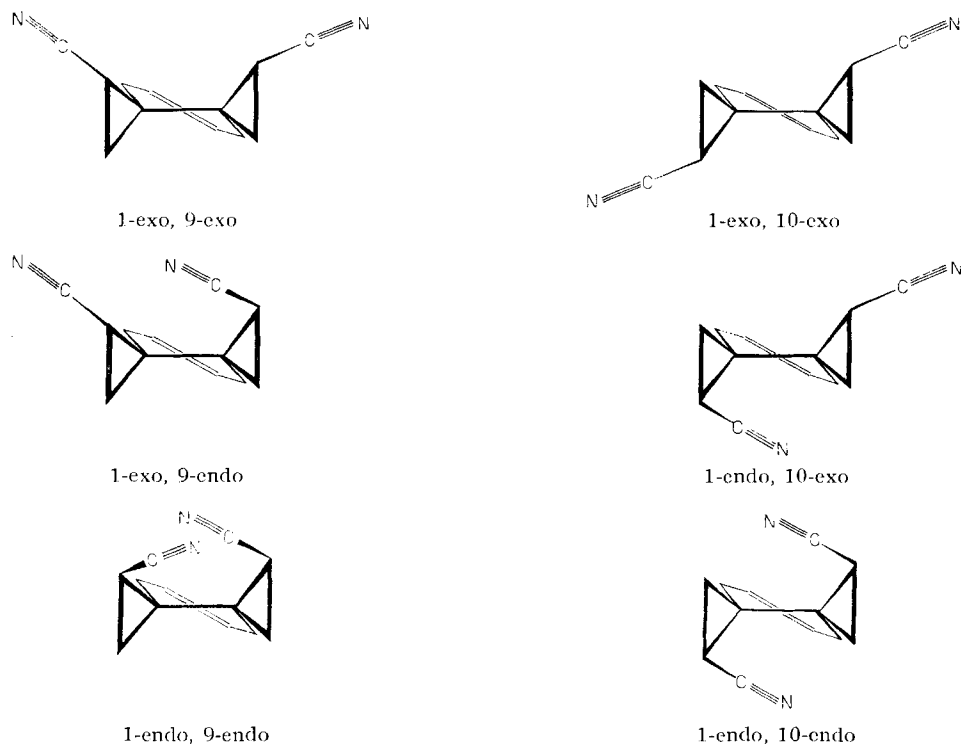
Für spektroskopische Vergleichszwecke wurde noch die Stammsubstanz, Dispiro-[2.4.2.0]dec-5-en (**4**), durch Umsetzen des Tetrabromids **3** mit Zink in wässrigem Methanol hergestellt [4].



<sup>1)</sup> Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich.

<sup>2)</sup> Technion City, Haifa, Israel.

Formelschema 1



Das Problem der Strukturbestimmung der vier isomeren Dinitrile konnte durch eine kombinierte Anwendung von Protonenresonanzspektroskopie, chemischen Äquilibrierungsexperimenten und Bestimmung von Dipolmomenten gelöst werden.

2. *Protonenresonanzspektren.* Die 100-MHz-Spektren der vier Isomeren bestehen aus einem Multiplett (2 H) bei 5,8–5,9 ppm für die Vinylprotonen und aus komplexen Absorptionen von zehn aliphatischen Protonen zwischen 0,8 und 3,1 ppm. Letztere lassen sich unterteilen in vier allylische Methylenprotonen, zentriert bei 2,3–2,4 ppm, und sechs Protonen bei höherem Feld, welche sich auf Grund einer Analyse der Multiplettstruktur als Cyclopropanprotonen zu erkennen geben.

Das Spektrum des Isomeren **2c** ( $\text{CDCl}_3$ ) ist in Fig. 1 abgebildet. Die sechs Protonen zwischen 0,94 und 1,36 ppm erscheinen als zwei identische *ABX*-Systeme. Die allylischen Methylenprotonen zeigen ein schmales Signal bei 2,34 ppm (*AA'BB'*-Spektrum). Wenn diese Verbindung in Hexadeuteroacetone vermessen wird, kann die Cyclopropanregion (Fig. 1) des Spektrums einer Analyse 1. Ordnung unterworfen werden. Das Triplet bei 0,99 ppm und das Quartett bei 1,21 ppm weisen eine Kopplungskonstante  ${}^2J = 5,5$  Hz auf und können den geminalen Cyclopropanprotonen zugeordnet werden. Diese sind weiterhin durch  ${}^3J_{\text{trans}} = 5,5$  Hz bzw.  ${}^3J_{\text{cis}} = 9$  Hz mit dem Proton bei 1,71 ppm gekoppelt. Die beobachteten Kopplungskonstanten sind für Protonen an einem Cyclopropanring typisch [5]. Die geringe Abschirmung des Methinprotons (1,71 ppm) ist eine Folge des induktiven Effekts der Cyanogruppe [6]. Die vier Me-

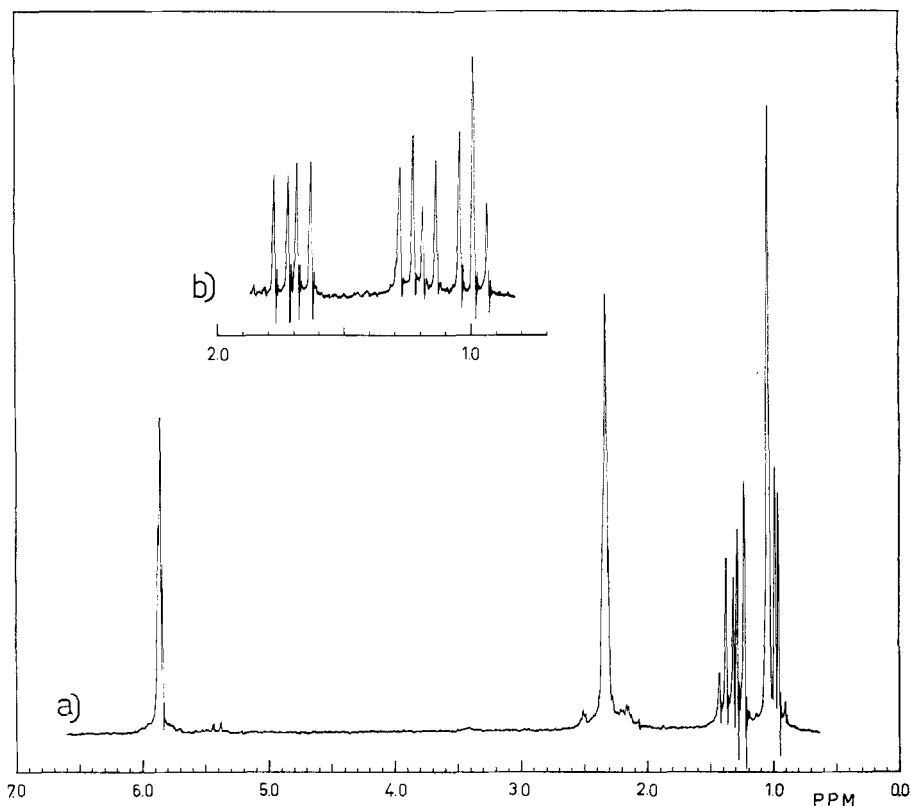


Fig. 1. 100-MHz-NMR.-Spektren von **2c**  
a) in  $\text{CDCl}_3$ ; b) in  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$  (Ausschnitt)

thylenprotonen des Sechsrings sind bei 2,31 ppm zentriert und zeigen wiederum nur eine sehr kleine relative chemische Verschiebung. Von besonderer Wichtigkeit ist der Befund, dass die sechs Cyclopropanprotonen nur drei verschiedene chemische Verschiebungen aufweisen. Deshalb muss jedes Proton einen strukturäquivalenten Partner im anderen Cyclopropanring haben.

Das Spektrum des Isomeren **2a** ( $\text{CDCl}_3$ ) (Fig. 2) zeigt Cyclopropanabsorptionen (Dublett bei 0,93 ppm, Triplet bei 1,35 ppm), welche als «scheinbar einfaches» [7] *ABX*-Spektrum aufzufassen sind. Dies folgt aus dem nichtdegenerierten Spektrum in Aceton, welches wie bei **2c** angeführt analysiert werden kann. Die vier Methylenprotonen des Sechsrings erscheinen als zwei Multiplette, zentriert bei 2,08 ppm und 2,61 ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) mit einer viel grösseren relativen chemischen Verschiebung als in dem Isomeren **2c**. Ein ähnlicher Unterschied der chemischen Verschiebungen ( $\Delta\delta = 0,65$  ppm) wird in Aceton beobachtet. Die Multipletstruktur ist als *AA'BB'*-Teil eines *AA'BB'XX'*-Spinsystems anzusehen, wobei der *XX'*-Teil durch die zwei Vinylprotonen bei 5,87 ppm gebildet wird. Besonders wichtig ist, dass die *A*- und *B*-Teile als Folge verschiedener Kopplung mit den *X*-Protonen unterschiedliche Feinstruktur aufweisen. Ein Entkopplungsexperiment, in welchem die Vinylprotonen zusätzlich

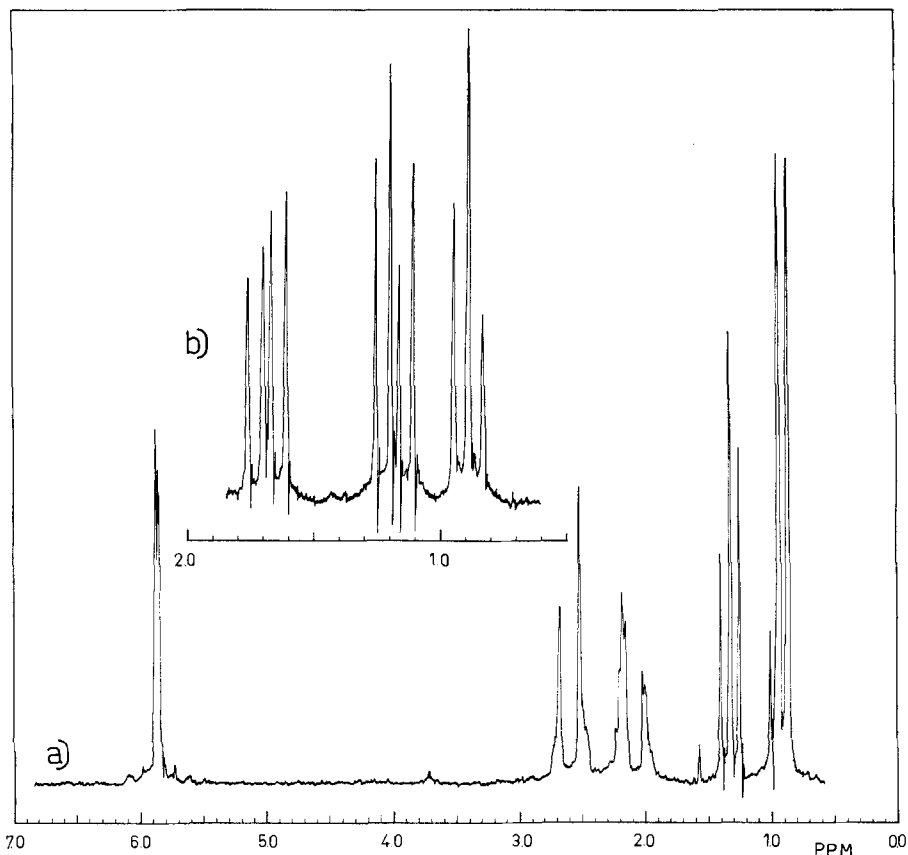


Fig. 2. 100-MHz-NMR.-Spektren von **2a**  
 a) in CDCl<sub>3</sub>; b) in CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub> (Ausschnitt)

bestrahlt werden, liefert ein symmetrisches *AA'BB'*-Spektrum der vier Methylenprotonen (Fig. 3).

In Fig. 4 ist das Spektrum des Isomeren **2d** (CDCl<sub>3</sub>) abgebildet. Die Region bei hohen Feldstärken (0,91–1,17 ppm) enthält vier Protonen und zeigt zwei Dublette im Gegensatz zu dem einen Dublett im Spektrum des Isomeren **2a**. Die Region von 1,37 bis 1,59 ppm (3 H) weist die beiden überlagerten Triplette der zwei Cyclopropan-Methinprotonen auf. Das dritte Proton gehört zu den vier allylischen Methylenprotonen. Das Spektrum der Cyclopropanprotonen muss deshalb als eine Überlagerung von *zwei* «scheinbar einfachen» *ABX*-Spektren des in **2a** gefundenen Typs aufgefasst werden. Hieraus folgt, dass in dem Isomeren **2d** die zwei Cyanogruppen nichtäquivalente Stellungen in den beiden Cyclopropanringen einnehmen müssen. Dies wird gestützt durch die vier verschiedenen chemischen Verschiebungen für die allylischen Methylenprotonen, welche als Dublette ( $^2J = 17$  Hz) mit Feinstruktur bei 1,5, 1,9, 2,6 und 3,0 ppm erscheinen. Spinentkopplungsexperimente korrelieren die Signale bei 3,0 und 1,9 ppm bzw. 2,6 und 1,5 ppm als geminale Nachbarn. Die Feinstruktur dieser Du-

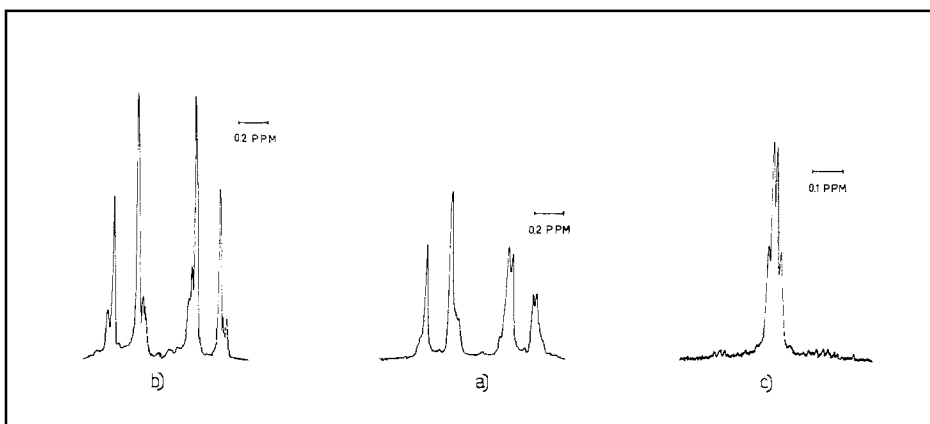


Fig. 3. Methylenregion der 100-MHz-NMR.-Spektren ( $CDCl_3$ )

a) Isomeres **2a**; b) Doppelresonanzspektrum des Isomeren **2a** unter Bestrahlung der Vinylprotonen; c) Isomeres **2c**

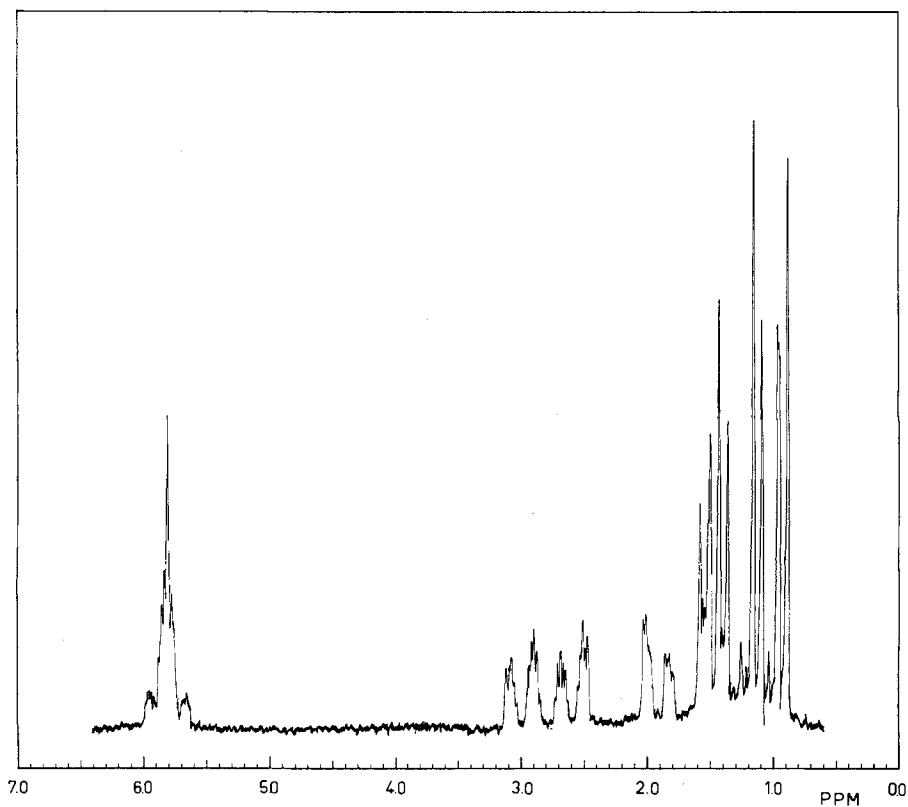


Fig. 4. 100-MHz-NMR.-Spektrum von **2d** in  $CDCl_3$

blende beruht auf vicinaler  $^3J$ - und allylischer  $^4J$ -Kopplung mit den Vinylprotonen und auf homoallylischer  $^5J$ -Kopplung zwischen den Methylenprotonen. Die zwei Vinylprotonen absorbieren in einem etwas breiteren Bereich als in den beiden vorherigen Isomeren zwischen 5,6 und 6,0 ppm.

Das vierte Isomere **2b** liefert ein ähnliches, aber vom Spektrum von **2d** klar unterscheidbares Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , Fig. 5), das wiederum vier verschiedene Absorptionen bei (1,5), 2,1, 2,7 und 3,0 ppm für die allylischen Methylenprotonen zeigt. Das Dublett bei höchstem Feld ist wie bei **2d** unter den Cyclopropanabsorptionen verborgen, und

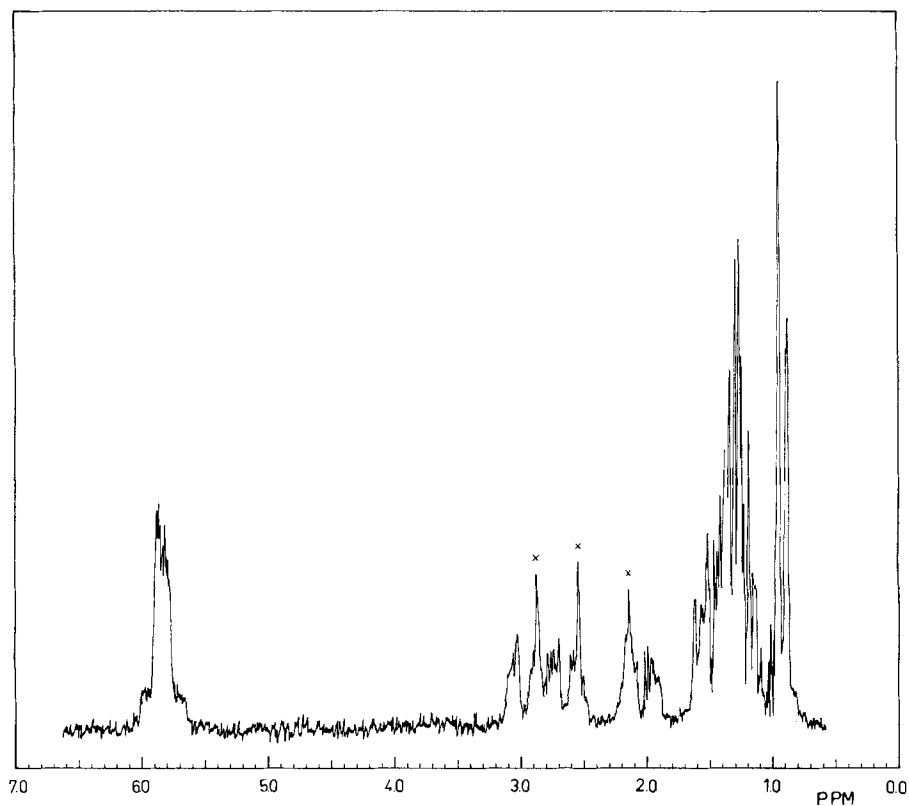


Fig. 5. 100-MHz-NMR.-Spektrum von **2b** in  $\text{CDCl}_3$   
(Verunreinigungen sind durch  $\times$  gekennzeichnet)

seine Lage lässt sich nur durch Doppelresonanzexperimente festlegen. Die Cyclopropanregion enthält ein Dublett bei 0,91 ppm, das den geminalen Protonen eines Cyclopropanrings zuzuordnen ist. Es entspricht einem analogen Signal im Spektrum von **2d** (Fig. 4). Also weist auch das Spektrum von **2b** auf nichtäquivalente Stellungen der beiden Cyanogruppen hin. Scharfe Signale bei 2,14, 2,56 und 2,88 ppm rühren von Verunreinigungen her.

3. *Dipolmomente.* Die Betrachtung von DREIDING-Modellen der sechs möglichen Dinitrilstrukturen (S. 1604) zeigt, dass Dipolmomente eine wertvolle Hilfe bei der

Strukturbestimmung sein würden. Da die Cyanogruppen den Hauptanteil zum molekularen Dipolmoment beitragen, können wegen der unterschiedlichen relativen Anordnungen der Gruppendifole verschiedene Dipolmomente für die sechs Strukturen erwartet werden. Mit Hilfe der Methode von GUGGENHEIM [8] wurden die folgenden Werte erhalten:

Verbindung	<b>2a</b>	<b>2b</b>	<b>2c</b>	<b>2d</b>	Cyclopropylcyanid
[D]	$3,2 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,1$	$6,9 \pm 0,1$	$3,76 \pm 0,02^3)$

4. *Diskussion der Ergebnisse.* Die vier NMR.-Spektren lassen sich in zwei Typen mit je zwei Vertretern aufteilen. In den Spektren des einen Typs sind die Cyclopropanprotonen (ein *ABX*-System) ebenso wie die allylischen Methylenprotonen (ein *AA'BB'*-System) in ihren chemischen Verschiebungen paarweise äquivalent. Die Spektren dieses Typs nennen wir «symmetrisch». Die zwei «unsymmetrischen» Spektren weisen *zwei* verschiedene Dreispinsysteme für die Cyclopropanprotonen und *vier* verschiedene chemische Verschiebungen für die allylischen Methylenprotonen auf. Diese *unsymmetrischen* Spektren sollen zuerst diskutiert werden. Folgende Strukturen kommen hierfür in Frage:

1. 1-exo,9-endo und 1-exo,10-endo;
2. Eine bei Raumtemperatur stabile, asymmetrische Konformation der 1-endo,9-endo-Struktur.

Falls die sterische Wechselwirkung der beiden endo-Cyanogruppen zu einer stabilen, asymmetrischen Konformation der 1-endo,9-endo-Struktur führte, wäre ihr Spektrum temperaturabhängig, was für keines der vier Spektren beobachtet wird. Ferner können die grossen relativen chemischen Verschiebungen der geminalen Methylenprotonen des Cyclohexenrings nicht durch eine endo,endo-Struktur erklärt werden. Während nämlich diese allylischen Methylenprotonen im Stammkohlenwasserstoff **4** bei 1,97 ppm auftreten, zeigen die beiden unsymmetrischen Spektren diese Resonanzen zwischen 1,5 und 3,0 ppm. Der Unterschied der chemischen Verschiebungen von geminalen Methylenprotonen ist  $\Delta\delta = 0,9\text{--}1,1$  ppm.

Die 1-endo,10-endo-Struktur kann kein unsymmetrisches Spektrum liefern, da sich infolge der  $C_2$ -Symmetrie (Halbsesselkonformation oder rasche Inversion des Cyclohexenringes) die zwölf Protonen in sechs Paare strukturäquivalenter Protonen zerlegen lassen. Dies gilt auch für die 1-exo,10-exo-Struktur mit gleicher Symmetrie. Die 1-exo,9-exo-Struktur weist bei rascher Ringinversion  $C_s$ -Symmetrie auf und kommt deshalb für ein unsymmetrisches Spektrum ebenfalls nicht in Frage. Infolgedessen müssen die Isomeren **2b** und **2d** (unsymmetrische Spektren) mit den beiden exo,endo-Strukturen korreliert werden.

Den *symmetrischen* Spektren können endo,endo- oder exo,exo-Strukturen zugeordnet werden. Die folgenden Argumente erlauben jedoch die Einschränkung, dass die Isomeren **2a** und **2c** der *gleichen* Gruppe, d. h. entweder der endo,endo- oder der exo,exo-Gruppe angehören. Die Cyclopropanabsorptionen beider Isomeren ähneln sich stark sowohl in  $CDCl_3$  als auch in  $CD_3COCD_3$ , obwohl bei diesem Lösungsmittelwechsel ein sehr ausgeprägter Lösungsmittelleffekt auftritt, so dass eine zufällige Ähnlichkeit der Spektren ausgeschlossen werden darf. Ferner liegt das Absorptions-

<sup>3)</sup> Vgl. auch [9].

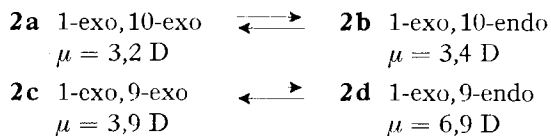
zentrum der geminalen allylischen Methylenprotonen in beiden Isomeren bei 2,35 ppm. Die sehr gute Übereinstimmung der chemischen Verschiebungen ist unvereinbar mit einer exo,exo-Struktur für das eine und einer endo,endo-Struktur für das andere Isomere.

Wir schliessen nun die endo,endo-Strukturen aus und beginnen mit dem 1-endo, 9-endo-System. Diese Molekel würde wegen der starken sterischen Wechselwirkung der CN-Gruppen (s. S. 1604) sicherlich eine Halbsesselkonformation einnehmen. Hierdurch würde eines der geminalen Cyclopropanprotonen von der anisotropen, axial-symmetrischen  $C\equiv N$ -Gruppe des anderen Cyclopropanrings stark beeinflusst und nach tieferem Feld verschoben [10]. Wenn die beiden enantiomeren Halbsesselkonformationen sich langsam (nach der NMR.-Zeitskala) ineinander umwandeln würden, sollten *zwei* verschiedene *ABX*-Spektren für die Cyclopropanprotonen beobachtet werden. Bei rascher Racemisierung erhielte man *ein* *ABX*-Spektrum, in welchem jedoch eines der geminalen Cyclopropanprotonen, das in Aceton (*AMX*-Spektrum) wegen  $J_{gem} = J_{trans}$  Tripletstruktur aufweist, durch die Cyanogruppe negativ abgeschirmt und bei tieferem Feld als sein geminaler Nachbar zu erwarten wäre.

In beiden symmetrischen Spektren erscheint jedoch das Proton mit der Tripletstruktur bei höchstem Feld. Das gleiche Argument gilt für die 1-endo, 10-endo-Struktur, in welcher bei jeder wahrscheinlichen Konformation die endo-Methylenprotonen des Cyclopropanrings durch die Cyanogruppe des gegenüberliegenden Rings negativ abgeschirmt würden. Daher wird der Schluss gezogen, dass die beiden Isomeren mit symmetrischen Spektren (**2a** und **2c**) exo,exo-Struktur haben müssen.

Die zwei exo,endo-Isomeren (**2b** und **2d**) können auf Grund ihrer Dipolmomente eindeutig unterschieden und zugeordnet werden. Der hohe Wert von 6,9 D für **2d** stimmt mit der 1-exo,9-endo-Struktur überein, denn in der Konformation mit den geringsten sterischen Wechselwirkungen nehmen die beiden CN-Dipole eine nahezu parallele Lage ein (s. S. 1604). Für die andere (1-exo,10-endo-)Struktur ergibt sich aus den gleichen sterischen Gründen eine fast rechtwinklige Anordnung der CN-Dipole. Das relativ kleine experimentelle Dipolmoment von 3,4 D für das zweite Isomere dieser Gruppe bestätigt die Zuordnung der 1-exo,10-endo-Struktur für **2b**.

Durch die oben beschriebenen Äquilibrierungsexperimente ist das 1-exo,9-endo-Isomere (**2d**) mit dem exo,exo-Isomeren **2c** und das 1-exo,10-endo-Isomere (**2b**) mit dem exo,exo-Isomeren **2a** verknüpft. Also müssen die beiden exo,exo-Isomeren wie folgt zugeordnet werden:



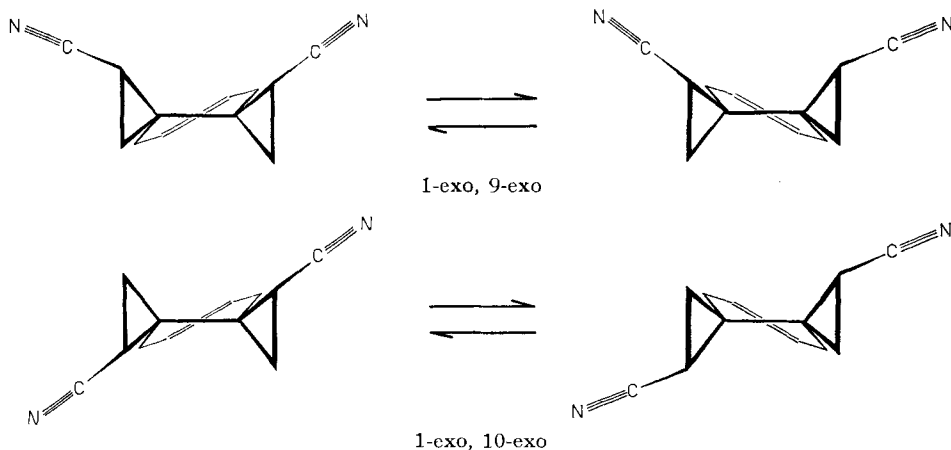
Die Strukturen für die beiden exo,exo-Isomeren stehen ebenfalls in Einklang mit den gemessenen Dipolmomenten ( $\mu_{2c} > \mu_{2a}$ ). Aus Modellen dieser zwei Isomeren ist ersichtlich, dass Vektoraddition der beiden Gruppendipole in der 1-exo,9-exo-Struktur zu einem grösseren resultierenden Dipolmoment führt als in der 1-exo,10-exo-Struktur. Ferner bestätigen die relativen Stabilitäten der zwei Isomeren **2c** und **2d** bei der Äquilibrierung die Zuordnung der exo,exo-Struktur für ersteres. Falls nämlich **2c** eine endo,endo-Struktur hätte, müsste **2d** folgerichtigerweise exo,endo- oder



exo,exo-Struktur haben und würde in jedem Fall gegenüber **2c** energetisch begünstigt sein, was nicht der Fall ist. Zusammen mit dem grössten Dipolmoment besitzt **2d** auch eine viel grössere Retentionszeit in der Gas-Chromatographiesäule und polarere Eigenschaften bei der Aluminiumoxid-Chromatographie als die drei anderen Isomeren.

Die Strukturzuordnung der beiden exo,exo-Isomeren wurde aus den Strukturen der exo,endo-Isomeren, deren Umwandlung in die exo,exo-Formen und aus Dipolmomenten der letzteren abgeleitet. Eine direkte Bestätigung kann aus einer genaueren Betrachtung der  $AA'BB'$ -Multiplette der allylischen Methylenprotonen erhalten werden. Das Multiplett dieser Protonen ist in **2a** unsymmetrisch bezüglich der Feinstruktur, wird aber durch Bestrahlung des  $XX'$ -Teils (Vinylprotonen) symmetrisch (Fig. 5). Deshalb ist die Unsymmetrie der Feinstruktur eine Folge unterschiedlicher Spinkopplung der  $A$ - und  $B$ -Protonen mit den  $X$ -Protonen. Diese Unsymmetrie kann nicht von einer langsamen Inversion des Cyclohexenrings herrühren, da sich das Spektrum bei höherer Temperatur nicht ändert. Die 1-exo,10-exo-Struktur hat *diastereomere* Grenzkonformationen des Cyclohexenrings (Formelschema 2), welche ungleiche Besetzung aufweisen können. In diesem Fall wird der Mittelwert von  $J_{AX}$  und  $J_{AX'}$  bzw.  $J_{A'X}$  und  $J_{A'X'}$  verschieden von dem Mittelwert von  $J_{BX}$  und  $J_{BX'}$  bzw.  $J_{B'X}$  und  $J_{B'X'}$  sein, und die  $A$ - und  $B$ -Teile des Multipletts der geminalen Methylenprotonen werden deshalb unterschiedliche Feinstruktur haben (**2a**). Die 1-exo,9-exo-Struktur hat *enantiomere* Grenzkonformationen des Cyclohexenrings, und das Multiplett der allylischen Methylenprotonen einer solchen Struktur sollte symmetrisch sein, was tatsächlich bei **2c** beobachtet wird (Fig. 3).

Formelschema 2



Der Unterschied der relativen chemischen Verschiebungen der geminalen Methylenprotonen in den exo,exo-Isomeren **2a** und **2c** kann nicht auf einfache Weise erklärt werden. Die grossen Differenzen in den Verschiebungen dieser Protonen in den exo,endo-Isomeren **2b** und **2d** müssen jedoch auf verschiedene Einflüsse, insbesondere die anisotropen und polaren Effekte der CN-Dreifachbindung und die Anisotropie des Cyclopropanrings [11] zurückgeführt werden.

Von den sechs theoretisch möglichen Strukturen liegen somit die beiden *exo,exo*- und die beiden *exo,endo*-Isomeren vor, während die sterisch ungünstigen *endo,endo*-Isomeren nicht gefunden wurden.

Die Autoren danken Herrn Prof. E. HEILBRONNER für die Gastfreundschaft und Herrn Dr. H. BLATTMANN für seine Einführung in die Messung von Dipolmomenten und praktische Hilfe. Diese Arbeit wurde durch den SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS unterstützt.

**Experimentelles.** – *Umsetzung von 1 mit Natriumcyanid.* Eine Mischung von 9,0 g des Tetramesylyls [12], 11,0 g Natriumcyanid und 130 ml Dimethylsulfoxid wurde unter Stickstoff 24 Std. bei 130° gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Ganze in 900 ml Wasser gegossen und 3mal mit 300 ml Äther extrahiert. Den Ätherextrakt hat man mit Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, und es hinterblieben 3,1 g (95%) eines braunen, halbfesten Rohprodukts. Dieses wurde in einer 2:1-Mischung von Benzol/Petroläther (60–80°) gelöst und an 180 g neutralem, durch Erhitzen im Vakuum aktiviertem Aluminiumoxid MERCK AG (Serien-Nr. 5911859) chromatographiert. Verschiedene Seriennummern des neutralen Aluminiumoxids lieferten nicht immer reproduzierbare Resultate. Dieselben Dinitrile wurden zwar isoliert, aber mit gewissen Aluminiumoxidsorten trat auf der Säule partielle Verseifung ein.

Eluierung mit Benzol-Chloroform (9:1) ergab nacheinander Fraktionen der vier rohen Dinitrile: **2a** (341 mg), **2c** (465 mg), **2b** (712 mg) und **2d** (625 mg). Umkristallisation aus Petroläther (40–60°)/Methylenchlorid lieferte die folgenden reinen Isomeren:

C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> (184,2)	Ber. C 78,23	H 6,51	N 15,21%	MG. 184,2
<b>2a</b> (200 mg), Smp. 134–135°	Gef. „ 78,09	„ 6,95	„ 15,33%	MG. 184
<b>2c</b> (206 mg), Smp. 145°	„ „ 78,48	„ 6,98	„ 15,23%	„ 184
<b>2d</b> (310 mg), Smp. 128°	„ „ 78,08	„ 6,87	„ 15,08%	„ 184

**2b** konnte durch Kristallisation nicht gut gereinigt werden. Selbst nach wiederholter, oben beschriebener Chromatographie zeigte sein NMR.-Spektrum eine ca. 20-proz. Verunreinigung mit **2c** an; gef. C 78,08, H 6,98, N 15,02%, MG. 184.

Alle Isomeren weisen im IR.-Spektrum (CHCl<sub>3</sub>) eine starke C≡N-Bande bei 2240 cm<sup>-1</sup> auf.

*Äquilibriumsexperimente.* Eine Mischung von 18 mg frisch sublimiertem Kalium-*t*-butylat, 180 mg **2a** und 50 ml Xylol wurde unter Stickstoff 24 Std. im Ölbad von 165° gerührt. Nach dem Abkühlen, Waschen mit Wasser und Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das NMR.-Spektrum der erhaltenen Mischung von **2a** und **2b** zeigte, dass diese im Verhältnis von ca. 1:1 vorlagen. Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid wie beschrieben lieferte Fraktionen von **2a**, 60 mg **2b** und Verbindungen, welche laut IR. Amidgruppen enthielten. Die reinste Probe von **2b** wurde durch Umkristallisieren aus Petroläther/Methylenchlorid erhalten: 13 mg, Smp. 84–86°, geringfügig verunreinigt durch amidhaltiges Material. **2b** konnte von **2a** durch Gas-Chromatographie nicht getrennt werden (Ret.-Zeit je 16 Min.).

Eine Mischung von 15 mg frisch sublimiertem Kalium-*t*-butylat, 160 mg **2c** und 50 ml Xylol und eine zweite Mischung von 15 mg Kalium-*t*-butylat, 130 mg **2d** und 40 mg Xylol wurden getrennt unter Stickstoff in dem gleichen Ölbad 65 Std. bei 165° gerührt. In regelmässigen Zeitabständen wurden Proben entnommen, wie oben aufgearbeitet und durch Gas-Chromatographie analysiert (Säule: Länge 2 m, Durchmesser 19 mm, Beladung 20% SE 30, Durchflussgeschwindigkeit 120 ml/min, Temperatur 176°; Ret.-Zeiten **2c**: 16 min, **2d**: 20,5 min). Hierdurch wurde gezeigt, dass sich nach 24 Std. ein Gleichgewicht zwischen **2c** und **2d** (7:3) eingestellt hatte.

Die NMR.-Spektren wurden an einem VARIAN-HA-100 (MHz) Spektrometer mit Tetramethylsilan als internem Standard gemessen. Alle Messungen einschliesslich der Doppelresonanzexperimente wurden unter «frequency sweep» Bedingungen ausgeführt. Die normale Temperatur des V-4341 Messkopfs betrug 27°.

Die Dipolmomente wurden nach der Methode von GUGGENHEIM & SMITH [8] bestimmt, in welcher die Dielektrizitätskonstante und der Brechungsindex der Lösung als Funktion der Substratkonzentration gemessen werden. Die DK wurde mit einem Dipolmeter DM 01 der WTW, Weilheim/Obb., Mikrozele DFL 2, erhalten. Zur Messung des Brechungsindex diente ein Eintauchrefraktometer (Prisma L5) von CARL ZEISS, Oberkochen. Beide Instrumente hat man nach den Angaben der Herstellerfirmen sorgfältig geeicht. Die Messköpfe wurden mit COLORA-Ultrathermostaten auf

25,00  $\pm$  0,05° thermostatisiert. Da nur 25 bis 75 mg Substanz zur Verfügung standen, hat man jeweils die Gesamtmenge der Substanz in 7 ml Benzol (MERCK *p.a.*, getrocknet über neutralem Aluminiumoxid WOELM) gelöst und die Lösung fortschreitend verdünnt, bis eine Serie von Lösungen mit ungefähr folgenden Konzentrationsverhältnissen vorlag: 10:8:6:4:2:0. Für die Berechnungen diente ein Rechenprogramm (H. T. GRUNDER [13]), welches für die IBM-360/40-Maschine des Instituts für Operations Research der Universität Zürich eingerichtet wurde.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] ALEXANDER POPE, «An Essay on Man», Epistle 1, line 95, (1733).
- [2] J. ALTMAN, E. BABAD, J. PUCKNAT, N. RESHEF & D. GINSBURG, *Tetrahedron* **24**, 975 (1968).
- [3] J. SEYDEN-PENNE & T. STRZALKO, *Bull. Soc. chim. France* **1967**, 645.
- [4] D. S. MAGRILL, J. ALTMAN & D. GINSBURG, *Israel J. Chemistry*, im Druck.
- [5] W. BRÜGEL, «Kernresonanzspektrum und chemische Konstitution», Bd. 1, S. 66-69, Dietrich Steinkopf Verlag, Darmstadt 1967.
- [6] H. SUHR, «Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie», S. 129 bis 130, Springer-Verlag, Berlin 1965.
- [7] J. W. EMSLEY, J. FEENEY & L. H. SUTCLIFFE, «High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy», Bd. 1, S. 363-364, Pergamon Press, Oxford 1965.
- [8] E. A. GUGGENHEIM, *Transact. Farad. Soc.* **45**, 714 (1949); **47**, 573 (1951); J. W. SMITH, *ibid.* **46**, 394 (1950).
- [9] M. T. ROGERS & J. D. ROBERTS, *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 843 (1946).
- [10] J. A. ELVIDGE, in D. W. MATHIESON: «Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists», S. 32-33, Academic Press, London 1967; A. D. CROSS & I. T. HARRISON, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 3223 (1963).
- [11] S. FORSÉN & T. NORIN, *Tetrahedron Letters* **1964**, 2845; K. TORI & K. KITAHONOKI, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 386 (1965).
- [12] E. BUCHTA & S. BILLENSTEIN, *Liebigs Ann. Chem.* **702**, 51 (1967).
- [13] H. T. GRUNDER, Bestimmung der Dipolmomente einiger organischer Verbindungen nach der Methode der verdünnten Lösungen, Diplomarbeit, ETH Zürich 1961.

## 162. Strahlungskemie von Kohlenwasserstoffen

15. Mitteilung<sup>1)</sup>

## Energieübertragung im System Benzol - 3-Phenylcyclohexadien-(1,4)

von Bernhard Zimmerli und Tino Gäumann

Institut für physikalische Chemie der ETH-Lausanne

(26. VI. 69)

*Summary.* 3-Phenylcyclohexa-1,4-diene, which is a reaction product in the benzene radiolysis, is decomposed when its solutions in benzene are irradiated by  $\gamma$ -rays. The main products are biphenyl (20%) and dihydrobenzene (10%). They show that hydrogen from phenylcyclohexadiene is transferred to benzene. The high *G*-value for the disappearance is explained by energy-transfer from a high-lying state of benzene, formed with  $g(\text{B}^*) \geq 2$ , to the diene. From the concentration dependence in the range 0.015-0.25 Mol/l can be concluded that  $\tau \cdot k_{IA}$  is 21 l/Mole for phenylcyclohexadiene and 4 l/mole for cyclohexene, where  $\tau$  is the lifetime of the excited state of benzene involved in the reaction and  $k_{IA}$  is the rate constant for energy-transfer from this excited state to the acceptor. This rate constant is in the same order of magnitude for biphenyl, naphthalene and

<sup>1)</sup> 14. Mitteilung siehe [1].