

## DIE KINETIK DER ALLENDIMERISATION, EIN BEITRAG ZUM MECHANISMUS\*

N. DETZER

Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz

und

A. ROEDIG

Institut für organische Chemie der Universität Würzburg

(Received in Germany 21 May 1971; Received in the UK for publication 7 July 1971)

**Abstract**—The reaction kinetics of the dimerization of some polyhalogenated allenes with the general formula  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}=\text{CCIX}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{COEt}$ ) and of tetrabromoallene was studied by an IR spectrophotometric method. The reaction was found to be of strictly second order kinetics. The activation parameters were determined and the experimental data and the influence of the substituents were discussed in terms of the accepted general theory of allene cycloaddition. All data are in agreement with a non-concerted two-step electrocyclic addition mechanism. Within the experimental limits no paramagnetic species like a diradical could be detected by the ESR-method during the dimerization reaction of tetrachloroallene. Finally, an attempt was made to explain the extreme thermal instability of all polyhalogenated allenic monomers.

Die Dimerisation der Allene führt bekanntlich zu Derivaten des 1,2-Dimethylen-cyclobutans bzw. in Ausnahmefällen auch des 1,3-Dimethylen-cyclobutans.<sup>1,2</sup>

Aufgrund der Produktanalysen schlugen Roberts und Sharts<sup>1</sup> einen zweistufigen Mechanismus der Allendimerisation vor, der über eine "diradikalische" Zwischenstufe, nämlich das Tetramethylenäthan, ablaufen sollte. Die Ergebnisse der theoretischen Arbeiten von Woodward und Hoffmann<sup>3</sup> sowie die experimentellen Ergebnisse von Bartlett *et al.*<sup>4a-4c</sup> stützten den vorgeschlagenen Mechanismus weiter ab.

Jedoch wurden bisher, von einem frühen Versuch abgesehen,<sup>5</sup> keine Ergebnisse zur Kinetik der Dimerisation unsymmetrisch substituierter Allene veröffentlicht. Dies mag seinen Grund darin haben, dass die in der Literatur beschriebenen Allendimerisationen in vielen Fällen nicht in eindeutigen Reaktionen ablaufen; die Bildung der Dimeren stellt oft nur eine Nebenreaktion der Polymerenbildung dar. Vielfach ist auch die Struktur der entstehenden Dimeren nicht mit Sicherheit bekannt<sup>6-8</sup>.

Bei der Untersuchung der Halogenallene durch Roedig *et al.*<sup>9,10</sup> wurde gefunden, dass 3,3-Dichlor-1,1-diaryllallene und besonders Perchlorallen in Lösung schon bei Raumtemperatur rasch dimerisieren unter einheitlicher Bildung von Derivaten des 1,2-Dimethylen-cyclobutans. Auf diese Arbeiten aufbauend wurde eine Reihe neuer Allene der Formel  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}=\text{CCIX}$  ( $X = \text{H}, \text{Br}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{COOC}_2\text{H}_5, \text{CN}$ ) dargestellt, die unter analogen Bedingungen dimerisieren. Die Konstitution der gebildeten Dimeren konnte einwandfrei gesichert werden.<sup>11-13</sup> Die Untersuchung der Kinetik einiger dieser Allene und des Perchlor-<sup>10</sup> und Perbromallens<sup>14</sup> sind Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

\* VIII. Mitt.: Thermisch instabile Allene

### Die reaktionskinetischen Untersuchungen

Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_i$  der Allendimerisation ist die Konzentrationsbestimmung der monomeren Allene oder der Dimeren mit hinreichender Genauigkeit erforderlich. Für die hier untersuchten Allene kann dieses durch absorptionspektrophotometrische Messungen im Bereich der Doppelbindungsvalenzschwingungsbande der exocyclischen Methylgruppen der Dimeren erreicht werden ( $1563 \text{ cm}^{-1}$  bis  $1578 \text{ cm}^{-1}$ ), in welchem die monomeren Allene keine Absorption zeigen.

Die untersuchten Allene sind im monomeren Zustand auch in Lösung nur bei Temperaturen kleiner als  $-75^\circ$  stabil und können nach ihrer Darstellung nicht weiter gereinigt werden. Daher konnte die Anfangskonzentration der Monomeren nicht direkt bestimmt werden, sondern nur aus der photometrisch bestimmten Menge der Dimeren.

Die Lösungen wurden nach Ablauf der Dimerisierungsreaktion präparativ aufgearbeitet; es konnten jeweils 96–98% der photometrisch bestimmten Dimerenmenge isoliert werden. Demnach sind etwaige Folge- oder Parallelreaktionen der Allene oder ihrer Dimeren für die Kinetik der Dimerisierung irrelevant. Die Dimerisierungsreaktion der Allene I bis V wurde bei mehreren Temperaturen im Bereich von  $298.1 \text{ K}$  bis  $318.1 \text{ K}$  untersucht. Als Lösungsmittel wurde ein eutektisches Gemisch von Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform (2.46:1; Fp:  $-81^\circ\text{C}$ ) verwendet.

Zur Bestimmung des Umsatzes in Abhängigkeit von der Zeit wurden dem Reaktionsgemisch zu bestimmten Zeiten Proben entnommen, zur Unterbrechung der Reaktion auf  $-75^\circ$  abgeschreckt und danach die Konzentration der Dimeren spektrophotometrisch ermittelt.

Nach dem Ergebnis der kinetischen Untersuchungen verläuft die Dimerisierungsreaktion der Allene I bis V bis zum vollständigen Umsatz also praktisch irreversibel und nach 2. Ordnung. Daher kann die Reaktion als einfache bimolekulare Reaktion formuliert werden:



Die Bildungsgeschwindigkeit des Dimeren ist:

$$\frac{dc_{\text{D}}}{dt} = k_i \cdot c_{\text{M}}^2 = 4k_i (c_{\text{ED}} - c_{\text{D}})^2 \quad (2)$$

$c_{\text{M}}$  ist die Konzentration der monomeren Allene,  $c_{\text{D}}$  die des Dimeren in der Lösung,  $c_{\text{ED}}$  ist die Konzentration des Dimeren nach vollständigem Ablauf der Reaktion. Weiter ist  $k_i$  die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion und  $t$  die Zeit. Die Integration der Gl. (2) führt zu:

$$4k_i t = \frac{c_{\text{D}}}{(c_{\text{ED}} - c_{\text{D}}) \cdot c_{\text{ED}}} \quad (3)$$

Unter Verwendung der Abkürzungen

$$A = 4k_i \cdot c_{\text{ED}}^2, B = -4k_i \cdot c_{\text{ED}} \quad (4)$$

kann Gl. (3) in eine lineare Beziehung umgeformt werden:

$$t^{-1} = B + A \cdot c_{\text{D}}^{-1} \quad (5)$$

so dass mittels einer Ausgleichsrechnung aus den Messdaten  $t$  und  $c_D$  die Grössen  $A$  und  $B$  und damit nach Gl. (4) die Geschwindigkeitskonstanten  $k_i$  und die Konzentrationen  $c_{ED}$  erhalten werden können:

$$k_i = \frac{B^2}{4A} \cdot c_{ED} = \frac{-A}{B} \quad (6)$$

In der Tabelle sind die Werte  $k_i$  bei den verschiedenen Temperaturen mit dem absoluten Fehler  $f(k_i)$  angegeben. Weiterhin sind die relativen Geschwindigkeitskonstanten  $k_i/k_{i1}$  bei 298.1 K bezogen auf das Allen II aufgeführt (vergl. dazu Diskussion).

Die Übereinstimmung der nach Gl. (6) berechneten Werte  $c_{ED}^{(ber)}$  mit den aus der Absorption der Lösungen nach vollständigem Ablauf der Reaktion ermittelten Werten  $c_{ED}^{(exp)}$  zeigt, dass die Reaktion tatsächlich bis zum vollständigen Umsatz abläuft.

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k'_i$  erlaubt unter Verwendung der EYRINGschen Beziehung<sup>15, 16</sup>

$$k'_i = \left( \frac{kT}{h} \right) \cdot e^{(-\Delta G^\ddagger/RT)} = \left( \frac{kT}{h} \right) \cdot e^{(+\Delta S^\ddagger/R)} \cdot e^{(-\Delta H^\ddagger/RT)} \quad (7)$$

mit der Beziehung

$$k'_i = k_i \cdot \left( \frac{V_1}{1000} \right) \quad (8)^*$$

und  $k$  der Boltzmannkonstanten,  $h$  der Planckschen Konstanten,  $R$  der allgemeinen Gaskonstanten und  $T$  der Temperatur die Bestimmung der freien Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$ , der Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^\ddagger$  und der Aktivierungsentropie  $\Delta S^\ddagger$ , wenn die Temperaturabhängigkeit des Frequenzfaktors  $kT/h$  vernachlässigt und  $\Delta S^\ddagger$  und  $\Delta H^\ddagger$  als temperaturunabhängig angenommen wird.

Die Werte dieser Parameter sind ebenfalls mit den absoluten Fehlern  $f(\Delta H^\ddagger)_i$  bzw.  $f(\Delta S^\ddagger)_i$  in der Tabelle aufgeführt.

#### *Diskussion und Schlussfolgerungen*

Der Mechanismus der thermischen Allendimerisation, die formal zum Typ der (2 + 2)-Cycloadditionen gehört, ist in letzter Zeit wegen seiner Beziehungen zur Theorie der Erhaltung der Orbitalsymmetrie bei Cycloadditionsreaktionen<sup>17</sup> Gegenstand einer Reihe theoretischer und experimenteller Arbeiten gewesen. In einer sehr sorgfältigen Analyse der bisher zum Mechanismus der Allendimerisation bekannten experimentellen und theoretischen Fakten klassifizieren Baldwin und Fleming<sup>18</sup> die (2 + 2)-Cycloaddition der Allene als eine orbitalkonzertierte, energetisch nicht konzertierte oder kürzer als konzertierte Zweistufenreaktion. Zum Verständnis dieser Klassifizierung, die zunächst widersprüchlich erscheint, seien kurz die wichtigsten Argumente aufgeführt.

\* Die Gl. (8) folgt aus der Umrechnung der thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten, für die die EYRING-Beziehung abgeleitet ist, auf die Gleichgewichtskonstante in Molaritätseinheiten. Die Grösse  $V_1$  in Gl. (8) bedeutet das Molvolumen des verwendeten Lösungsmittels. Es wurde zu 93.4 ml bestimmt. Da diese Umrechnung in der Literatur nicht immer ausgeführt wird, sind Abweichungen mit den  $\Delta H^\ddagger$ - und  $\Delta S^\ddagger$ -Werten möglich.

TABELLE. ERGEBNISSE DER KINETISCHEN MESSUNGEN DER ALLENE I-VI\*

Allen	Literatur	$k_1(298\text{K}).10^3$	$k_1(303\text{K}).10^3$	$k_1(308\text{K}).10^3$	$k_1(318\text{K}).10^3$	$k_1/K_0$	$c_{\text{ED}}^{(\text{ber})}$	$c_{\text{ED}}^{(\text{exp})}$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}=\text{CClCOOC}_2\text{H}_5$ (I)	12	$4.48 \pm 0.45$	—	$7.09 \pm 1.14$	—	1.48	$2.46 \cdot 10^{-2}$	$2.50 \cdot 10^{-2}$	$35.2 \pm 3.5$	$-188 \pm 19$
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}=\text{CCl}_2$ (II)	10	$3.03 \pm 0.33$	$4.97 \pm 0.53$	$5.44 \pm 0.36$	—	1.00	$4.26 \cdot 10^{-2}$	$4.29 \cdot 10^{-2}$	$44.4 \pm 12.9$	$-176 \pm 47$
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}=\text{CClC}_6\text{H}_5$ (III)	13	$1.98 \pm 0.34$	$3.56 \pm 0.57$	$4.19 \pm 0.57$	—	0.65	$4.57 \cdot 10^{-2}$	$4.74 \cdot 10^{-2}$	$61.1 \pm 14.9$	$-154 \pm 36$
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}=\text{CClBr}$ (IV)	13	$1.92 \pm 0.23$	$3.09 \pm 0.30$	$4.05 \pm 0.31$	—	0.63	$4.29 \cdot 10^{-2}$	$4.30 \cdot 10^{-2}$	$57.8 \pm 7.5$	$-162 \pm 20$
$\text{Br}_2\text{C}=\text{C}=\text{CBr}_2$ (V)	14	$0.72 \pm 0.16$	—	$1.46 \pm 0.11$	$3.84 \pm 0.48$	0.23	$5.68 \cdot 10^{-2}$	$5.80 \cdot 10^{-2}$	$62.8 \pm 9.3$	$-146 \pm 20$
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}=\text{CClCN}$ (VI)	13	—	—	—	—	3.00 (geschätzt)	—	—	—	—

\* Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  sind in der Einheit  $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ , die Konzentrationen in der Einheit  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ; die Aktivierungsenthalpiewerte  $\Delta H^\ddagger$  in Kilojoule (KJ)  $\text{mol}^{-1}$  und die Aktivierungsentropiewerte  $\Delta S^\ddagger$  in der Einheit  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  angegeben.

Die Ergebnisse der Stereochemie der Allendimerisation<sup>19-21</sup> sowie die der 1,2-Dimethylencyclobutanumlagerung<sup>22-24</sup> sind mit der Bildung eines senkrechten 2,2'-Diallyl-Intermediates und dessen conrotatorischem Ringschluß zu erklären. Sind alle Orbitale in einem konzertierten Prozess verwickelt, ist die thermische Allendimerisation im Sinne der Woodward-Hoffmann-Regeln<sup>17</sup> als eine  $\pi_s^2 + \pi_s^2 + \pi_s^2 + \pi_a^2$ -Cycloaddition zu klassifizieren. Diese geometrische Festlegung schließt die disrotatorische Wechselwirkung zweier Allenmoleküle bei der Bildung des 2,2'-Diallyl-Intermediats ein. Berechnungen, die von Baldwin und Fleming<sup>18</sup> nach der EHMO-Methode ausgeführt wurden, ergeben für die planare  $D_{2h}$ -Form des 2,2'-Diallyls eine um 13,8 kcal mol<sup>-1</sup> höhere Energie als für die senkrechte  $D_{2d}$ -Form. Rechnungen von Hoffmann<sup>24</sup> ergaben einen um 4 kcal mol<sup>-1</sup> niedrigeren Energieinhalt der senkrechten  $D_{2d}$ -Form und zeigen an, daß SCF- $\pi$ -Elektronenrechnungen für beide Spezies eine nahezu identische Energie ergeben.

Die Allendimerisation wäre somit vom MO-theoretischen Standpunkt als eine konzertierte Reaktion zu betrachten.

Andererseits sind die Ergebnisse der Untersuchung des sekundären kinetischen Isotopeneffekts, die von Dolbier und Sheng-Hong Dai<sup>25</sup> durchgeführt wurden, nur mit der Annahme eines mindestens zweistufigen Reaktionsablaufs zu erklären. Diese Tatsache benutzten Baldwin und Fleming<sup>18</sup> nach einer eingehenden Analyse der Kriterien für die Konzertiertheit eines chemischen Reaktionsablaufs\* dazu, die Allendimerisation als energetisch nichtkonzertiert zu bezeichnen.

Welche Aussagen erlauben nun die Ergebnisse der reaktionskinetischen Messungen?

Die Dimerisation der Allene I-V verläuft, wie die Ergebnisse der kinetischen Messungen zeigen, eindeutig als Reaktion 2. Ordnung. Wie der Tabelle zu entnehmen ist, weist die Reaktion große negative Werte der Aktivierungsentropie  $\Delta S^\ddagger$  bei nur geringen Aktivierungsenthalpiewerten  $\Delta H^\ddagger$  auf. Die Werte der Aktivierungsparameter entsprechen weitgehend denen anderer Cycloadditionen wie der Diels-Alder-Reaktion<sup>26,27</sup> und der 1,3-Dipolaren-Addition.<sup>28</sup> A priori lassen sie natürlich hier wie dort keine Entscheidungen zugunsten eines konzertierten oder mehrstufigen Mechanismus zu.

Etwas besser liegen die Dinge bei der Diskussion des Substituenteneinflusses auf die Dimerisierungsgeschwindigkeit. Unter der Annahme, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Allendimerisation die Bildung der  $C_2-C_2$ - $\sigma$ -Bindung zum senkrechten 2,2'-Diallyl darstellt, sollten Substituenteneinflüsse im wesentlichen auf einer Wirkung auf die Ladungsdichte am zentralen  $C_2$ -Atom des Allensystems beruhen.

Wie Peyerimhoff und Buenker<sup>29</sup> zeigten, ist die 1s-Orbitalenergie ein direktes Maß für die Ladungsdichte eines Atoms, und zwar gilt die Beziehung, daß die Umgebung eines Atoms um so negativer ist, je grösser die 1s-Orbitalenergie dieses Atoms ist.

In einer weiteren Arbeit führten Peyerimhoff und Buenker<sup>30</sup> *ab initio* SCF-MO- und CI-Berechnungen an den  $C_3H_4$ -Isomeren des Cyclopropens, zu denen auch das Allen gehört, aus. Aus den berechneten 1s-Orbitalenergien ergibt sich, dass das

\* Ein Intermediat einer energetisch nichtkonzertierten Reaktion hat per definitionem<sup>18)</sup> mindestens eine Lebensdauer, die einigen Schwingungen des Reaktionskomplexes entspricht.

zentrale  $sp$ -hybridisierte  $C_2$ -Atom des Allensystems verglichen mit den  $sp^2$ -hybridisierten äusseren  $C_1$ - und  $C_3$ -Kohlenstoffatomen die geringste Ladungsdichte aufweist. Substituenten, die als Elektronendonatoren wirken, sollten also die Ladungsdichte am  $C_2$ -Atom erhöhen, solche, die als Elektronenakzeptoren wirken, die Ladungsdichte erniedrigen.

Die Gültigkeit der Modellvorstellung, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Allendimerisierung die Bildung des 2,2'-Diallyls darstellt vorausgesetzt, verringert eine kumulierte Substitution mit Elektronenakzeptoren die Ladungsdichte am zentralen  $C_2$ -Atom offensichtlich so stark, dass das System durch einen schnellen  $sp$ - $sp^2$ -Übergang, d.h. durch eine Ausbildung der  $C_2$ - $C_2$ - $\sigma$ -Bindung im 2,2'-Diallylsystem seine Ladungsdichte erhöht.\*

Wie die  $k_I/k_{II}$ -Werte der Tabelle zeigen, zeichnen sich die verschiedenen Akzeptoreigenschaften der Substituenten qualitativ richtig ab, obschon das Vergleichsmaterial noch sehr gering ist und für eventuelle quantitative Aussagen weitere Messungen geeignet substituierter Allene erforderlich sind.

Eine weitere Tatsache unterscheidet die hier gemessene Kinetik der Allendimerisation erheblich von der anderer Cycloadditionen. Der sterische Einfluss von Substituenten auf die Geschwindigkeit ist bei Cycloadditionen, die sehr hohe sterische Anforderungen an den Übergangszustand stellen, normalerweise sehr gravierend. Einige Beispiele sollen dies veranschaulichen:

Huisgen *et al.*<sup>28</sup> fanden bei der Reaktion des Acrylsäureesters mit 1,3-Dipolen, dass die Einführung einer Methylgruppe in die 2- oder 3-Stellung des Acrylesters eine Verlangsamung der Reaktion um den Faktor 240 mit sich bringt. Der Übergang vom Styrol zum 1,1-Diphenyläthylen brachte trotz reaktionsförderndem elektronischem Einfluss immerhin noch eine Reaktionsverlangsamung um den Faktor 8–15 mit sich.

Sauer *et al.*<sup>31</sup> fanden bei ihren Untersuchungen zur Diels-Alder-Reaktion, dass die Einführung einer  $-CH_2$ -Brücke in ein cyclisches Diensystem eine Verlangsamung der Reaktion mit Maleinsäureanhydrid um den Faktor 51 ergab.

Wie die Werte der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Tabelle zeigen, ist ein solcher Substituenteneinfluss bei der Allendimerisation keineswegs festzustellen. So zeigt das Beispiel des Allens I, dass trotz Einführens einer Carboäthoxygruppe, die zweifellos höhere sterische Anforderungen als ein Chloratom stellt, sogar eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit eintritt. Der gleiche Trend zeigt sich verstärkt beim Allen VI, dessen Dimerisierungsgeschwindigkeit so gross ist, dass eine Messung nach der hier verwendeten Methode mit zu grossen Fehlern behaftet ist. Die Annahme, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Allendimerisation die Bildung der  $C_2$ - $C_2$ - $\sigma$ -Bindung ist, d.h. dass die Reaktion an einem Zentrum stattfindet, an dem die sterischen Substituenteneinflüsse ungleich geringer als ihre elektronischen Einflüsse sind, erklärt die experimentellen Ergebnisse zwanglos.

Abschliessend sei noch kurz die physikalische Natur eines 2,2'-Diallyl-Intermediates bei der Allendimerisation diskutiert. In der älteren Literatur<sup>1,2</sup> wird häufig ein Diradikalcharakter dieser Zwischenstufe angenommen, wobei die Frage, ob es sich um einen Triplettzustand oder einen praktisch entkoppelten Zustand handelt,

\* Diese Betrachtungsweise erklärt auch die Instabilität aller polyhalogensubstituierten Allene verglichen mit dem sonst äusserst stabilisierend wirkenden Einfluss der Polyhalogensubstitution auf  $sp^2$ -hybridisierte Bindungssysteme.

offenbleibt. In einer neuen Arbeit von Dowd,<sup>32</sup> dem die photochemische Darstellung und die ESR-spektroskopische Untersuchung des perdeuterierten Tetramethylenäthans\* gelang, wird ausdrücklich auf die Möglichkeit der Existenz einer solchen Spezies bei der Allendimerisation hingewiesen. Zur Prüfung untersuchten wir die Dimerisation des Allens I in Tetrachlorkohlenstofflösung in einem weiten Konzentrationsbereich ( $1-10^{-3}$  m) unter verschiedenen Versuchsbedingungen.† Es gelang nicht, eine paramagnetische Spezies im Verlauf der Dimerisation des Allens I nachzuweisen. Dieses Ergebnis unterstützt die Vorstellungen von Baldwin und Fleming,<sup>18</sup> dass es sich bei diesem Intermediat um eine prinzipiell verschiedene Spezies verglichen mit den konventionellen Intermediaten nichtkonzertierter Reaktionen handelt.

## LITERATUR

- <sup>1</sup> J. D. Roberts, C. M. Sharts, *Org. Reactions* **12**, 1 (1962)
- <sup>2</sup> D. R. Taylor, *Chem. Rev.* **67**, 317 (1967)
- <sup>3</sup> R. B. Woodward, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2046 (1965)
- <sup>4</sup> <sup>a</sup> P. D. Bartlett, L. K. Montgomery, B. Seidel, *Ibid.* **86**, 616, (1964);  
<sup>b</sup> L. K. Montgomery, K. Schueller, P. D. Bartlett, *Ibid.* **622** (1964);  
<sup>c</sup> P. D. Bartlett, L. K. Montgomery, *Ibid.*, 628 (1964)
- <sup>5</sup> E. N. Gapon, *J. Allg. Chem. Russ.* **1**, (63) 770 (1931); *Chem. Abstr.* **II**, 2166 (1932)
- <sup>6</sup> C. D. Hurt, R. N. Meinert, *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 289 (1931)
- <sup>7</sup> Y. I. Ginzburg, *J. Allg. Chem. Russ.* **8**, 1029 (1938); *Chem. Abstr.* **33**, 3776 (1938)
- <sup>8</sup> A. A. Petrov, A. V. Federova, *Russ. Chem. Rev.* **33**, 1 (1964)
- <sup>9</sup> A. Roedig, H. Niedenbrück, *Chem. Ber.* **90**, 673 (1957)
- <sup>10</sup> A. Roedig, F. Bischoff, B. Heinrich, G. Märkl, *Liebigs Ann.* **670**, 8 (1963)
- <sup>11</sup> A. Roedig, N. Detzer, *Angew. Chem.* **80**, 482 (1968); *Ibid.* internat. Ed. **I**, (1968)
- <sup>12</sup> A. Roedig, N. Detzer, *Ibid.* **80**, 483 (1968)
- <sup>13</sup> N. Detzer, Dissertation, Würzburg (1967)
- <sup>14</sup> A. Roedig, N. Detzer, *Liebigs Ann.* **710**, 7 (1967)
- <sup>15</sup> H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **3**, 107, 492 (1935)
- <sup>16</sup> A. A. Frost, R. G. Pearson, *Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen* S. 91. Verlag Chemie (1964)
- <sup>17</sup> R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969)
- <sup>18</sup> J. E. Baldwin, R. H. Fleming, *Fortschr. in chem. Forsch.* **15**, (3), 281 (1970)
- <sup>19</sup> T. L. Jacobs, J. R. McClenon, D. J. Muscio, *Tetrahedron* **20**, 2177 (1964)
- <sup>20</sup> D. J. Muscio, T. L. Jacobs, *Tetrahedron Letters* 2867 (1969)
- <sup>21</sup> W. R. Moore, R. D. Bach, T. M. Ozretich, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5918 (1969)
- <sup>22</sup> J. J. Gajewski, C. N. Shih, *Ibid.* **89**, 4532 (1969)
- <sup>23</sup> W. von E. Doering, W. R. Dolbier Jr., *Ibid.* **89**, 4539 (1967)
- <sup>24</sup> J. J. Gajewski, C. N. Shih, *Ibid.* **91**, 5900 (1969)
- <sup>25</sup> W. R. Dolbier Jr.; Sheng-hong Dai, *Ibid.* **92**, 1774 (1970)
- <sup>26</sup> A. Wassermann, *Trans Faraday Soc.* **34**, 128 (1938)
- <sup>27</sup> A. Wassermann, *Ibid.* **35**, 841 (1939)
- <sup>28</sup> R. Huisgen, *Angew. Chem.* **75**, 747 (1963)
- <sup>29</sup> R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys. Letters* **3** (1), 37 (1969)
- <sup>30</sup> S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, *Theoret. Chim. Acta Berl.* **14**, 305 (1969)
- <sup>31</sup> J. Sauer, D. Lang, A. Mielert, *Angew. Chem.* **74**, 352 (1962)
- <sup>32</sup> P. Dowd, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1066 (1970)

\* P. Dowd gelang der experimentelle Nachweis, dass das Tetramethylenäthan in Übereinstimmung mit einfachen MO-Berechnungen im Grundzustand Triplettcharakter besitzt.

† Diese Untersuchungen wurden zusammen mit Herrn Dipl.-Chem. H. H. Reich am Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg mit einem ESR-Gerät der Firma Bruker ausgeführt. Wir möchten Herrn Reich an dieser Stelle für die Durchführung der Messungen danken.