

## HOCHDRUCKVERSUCHE—VI<sup>1</sup>

### ÜBER DIE UMLAGERUNG VON HEXAMETHYLDEWARBENZOL IN HEXAMETHYLBENZOL

R. MÜNDNICH und H. PLIENINGER\*

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Received in Germany 15 September 1975; Received in the UK for publication 15 March 1976)

**Zusammenfassung**—Die Umlagerung von Hexamethyldewarbenzol in Hexamethylbenzol wird durch hohen Druck stark beschleunigt. Wir konnten keine Lösungsmittelabhängigkeit beobachten. Werte von  $\Delta V_0^\ddagger$  und  $\Delta V$  werden angegeben.

**Abstract**—At high pressure a strong acceleration of the rearrangement of Hexamethyldewarbenzene into Hexamethylbenzene is found. We could not find any solvent dependency. Values for  $\Delta V_0^\ddagger$  and  $\Delta V$  are presented.

Es scheint uns lohnenswert, zu untersuchen, welchen Einfluss hoher Druck auf Reaktionen ausübt, die den Woodward-Hoffmann-Regeln unterworfen sind.<sup>2</sup> Als erstes Beispiel haben wir die Umwandlung von Hexamethyldewarbenzol (HMDB) in Hexamethylbenzol (HMB) untersucht. Diese Isomerisierung erfährt bei Drücken bis 10,000 Atm eine starke Beschleunigung, so dass besonders die Bestimmung des Aktivierungsvolumens  $\Delta V_0^\ddagger$  interessierte, das Rückschlüsse auf den Übergangszustand zulässt. Weiterhin haben wir die Volumenabnahme  $\Delta V$  der Isomerisierung und  $E_A$  gemessen und daraus  $\Delta S^\ddagger$  errechnet.

Nach den Woodward-Hoffmann-Regeln, müsste die thermische Isomerisierung von HMDB zu einem Cyclohexatrien mit einer *trans*-Doppelbindung führen, was wegen der Ringspannung nicht möglich ist. Ausserdem könnte die Reaktion zu einem angeregten HMB führen. Dies konnte für einige Dewarbenzole,<sup>3</sup> aber nicht für Hexamethyldewarbenzol<sup>4</sup> gezeigt werden. Letztlich könnte die Reaktion auch über ein allylstabilisiertes Diradikal verlaufen.

Die Messungen zur Bestimmung von  $\Delta V_0^\ddagger$  und  $E_A$  wurden in  $CDCl_3$  ausgeführt,  $\Delta V$  in  $CHCl_3$  gemessen. Die Versuche wurden NMR-spektroskopisch ausgewertet.

Mit Lösungen von HMDB in Äther,  $CDCl_3$ , Cyclohexan,  $DMSO-d_6$ ,  $CS_2$ ,  $CCl_4$ ,  $C_2Cl_4$ , Benzonitril und reinem HMDB wurde die Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktion untersucht. Dabei zeigte sich, dass bis zu einem Druck von 1500 Atm kein Unterschied zwischen den einzelnen Lösungen und dem reinen HMDB festgestellt werden konnte. Dies galt auch bei 6000 Atm mit  $DMSO-d_6$ ,  $CDCl_3$  und Äther. Die Reaktionstemperatur betrug in allen Fällen 90°C.

Dagegen konnte bei 10,000 Atm in Äther,  $CDCl_3$  und  $CS_2$ , nicht aber in  $CCl_4$ ,  $C_2Cl_4$ ,  $DMSO-d_6$ , Cyclohexan, Benzonitril und reinem HMDB eine Isomerisierung beobachtet werden. Die von Roemer-Mähler, Bieniek und Korte<sup>3</sup> beobachtete Lösungsmittelabhängigkeit führen wir auf ein Festwerden der Reaktionsmischung bzw. ein Auskristallisieren des HMDB aus der Lösung zurück, da in  $CCl_4$  und  $C_2Cl_4$  bei Zusatz von  $CDCl_3$  eine normale Isomerisierung eintrat.

Die Auswertung der Untersuchung dieser streng monomolekularen Reaktion ergab folgende Werte:

$$E_A (10.000 \text{ Atm}): 31.8 \text{ Kcal/mol} (37.2 \text{ Kcal/mol})^\ddagger$$

$$\Delta V_0^\ddagger: -34.6 \pm 2.5 \text{ cm}^3/\text{mol}^\ddagger$$

$$\Delta S^\ddagger (10.000 \text{ Atm}): 1 \text{ e.u.} (7.5 \text{ e.u.})^\S$$

$$\Delta V: -22.5 \pm 1 \text{ cm}^3/\text{mol}^\S$$

Das Aktivierungsvolumen  $\Delta V_0^\ddagger$  lässt sich aus der grundlegenden Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Druck von Evans und Polanyi

$$\left(\frac{\delta \ln k_p}{\delta p}\right)_T = -\frac{1}{RT} \Delta V^\ddagger$$

aus der Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bestimmen.

Der Wert für  $\Delta V_0^\ddagger$  wurde graphisch aus der Anfangssteigung der unten stehenden Messkurve ermittelt.<sup>7</sup> Der Wert für  $\Delta S^\ddagger$  wurde nach der Gleichung  $k = k_B T/h \exp(\Delta S^\ddagger/R - \Delta H^\ddagger/RT)$  von Eyring berechnet.

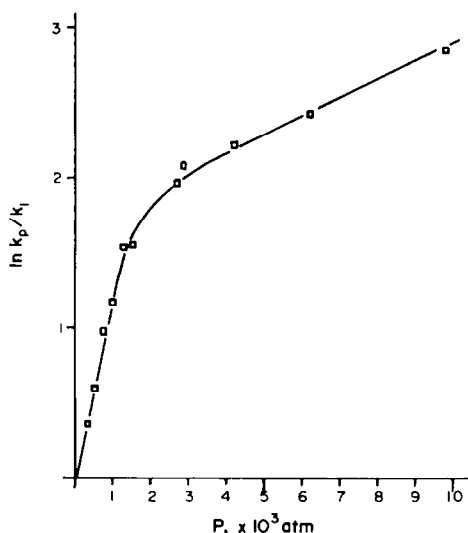


Abb. 1: Kurve von  $\ln k_p/k_1$  gegen  $p$  für die Isomerisierung von HMDB  $\rightarrow$  HMB.

\*Werte in Klammern: Normaldruck.

‡Gemessen bei 90°C in  $CDCl_3$ .

§Gemessen bei 25°C in einer 0.23 m  $CHCl_3$ -Lösung.

## DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Der relativ hohe negative Wert für  $\Delta H_0^\ddagger$  von  $-34.6 \text{ cm}^3/\text{mol}$  muss in Relation zu der starken Volumenkontraktion bei der Isomerisierung von HMDB zu HMB ( $\Delta V_{25^\circ\text{C}} = -22.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ )<sup>†</sup> gesehen werden.

Abb. 2. Volumenprofil für die Reaktion HMDB  $\rightarrow$  HMB.

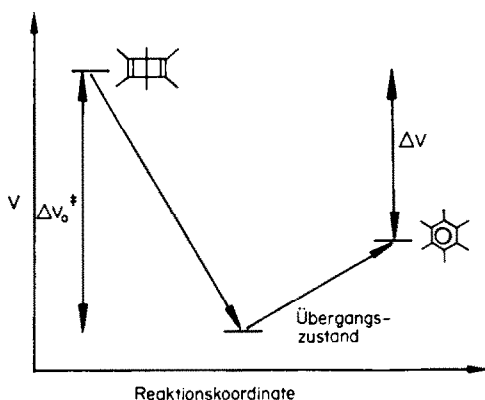
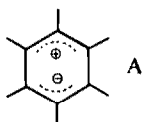


Abb. 2. Volumenprofil für die Reaktion HMDB  $\rightarrow$  HMB.

Wenn im Übergangszustand eine höhere Dichte als im Endprodukt gefunden wird, so erklärt man dies entweder durch "electrostriction", d.h. eine Wechselwirkung des polaren Übergangszustandes mit den Lösungsmittelmolekülen,<sup>7</sup> oder durch eine zusätzliche Durchdringung von Molekülorbitalen im Übergangszustand, ("secondary interactions").<sup>8</sup> Eine polare Zwischenstufe, etwa ein dipolares Benzol A,<sup>9</sup>



müsste eine starke Lösungsmittelabhängigkeit ohne Druck oder, wenn sie erst durch den Druck hervorgerufen wird, im Bereich zwischen 1 und 6000 Atm aufweisen. Dies konnten wir aber sicher ausschließen. Dagegen könnte man annehmen, dass unter Druck die lange  $\sigma$ -Brückenbindung ( $1.63 \text{ \AA}^{11}$ ) des HMDB durch Lösungsmittelmoleküle, die zwischen die Methylgruppen an der Brücke eindringen, weiter gedehnt wird und die Bindungsstärke abnimmt. Gleichzeitig würde der s-Charakter der  $sp^3$ -Orbitale des Brücken-Kohlenstoffatoms steigen. Je weiter dieser Effekt zunimmt und die, die Brückenbindung bildenden Orbitale, aus der "Cyclobutenebene" herausgedreht werden, desto leichter können diese mit den  $\pi$ -Orbitalen der Doppelbindungen des HMDB in Wechselwirkung treten. Das wird zusätzlich durch die stärkere Überlappung der Molekülorbitale unter Druck verstärkt.<sup>10</sup> Hierdurch flacht sich das Molekül weiter ab und geht leichter in den aromatischen Endzustand über.

Auch eine stärkere Durchdringung der  $\pi$ -Orbitale des HMDB auf der "Unterseite" des Moleküls, das ja dachförmig gebaut ist, könnte unseres Erachtens die hohe Dichte des Übergangszustandes erklären.

<sup>†</sup>90°C.

<sup>‡</sup>25°C. Eine Messung bei 90°C war aus apparativen Gründen nicht möglich.

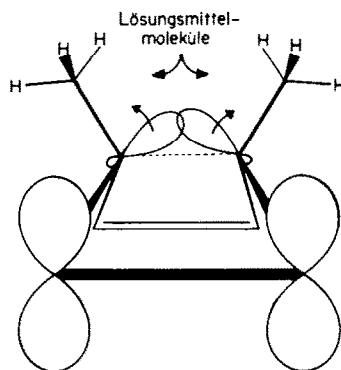


Abb. 3. Wirkung der Lösungsmittelmoleküle auf die Methylgruppen der Brückenbindung des HMDB unter Druck (Die übrigen Methylgruppen des HMDB sind der Übersichtlichkeit wegen weggelassen).

Weiterhin erscheint uns interessant, dass die Kurve zur Bestimmung von  $\Delta V_0^\ddagger$  bis ca. 1200 Atm ziemlich stetig ansteigt, dann einen leichten Knick zeigt und anschließend wieder einen konstanten Anstieg aufweist. Dies könnte auf eine Änderung des Übergangszustandes hindeuten.

Eine diradikalische Zwischenstufe, für die ebenfalls eine Lösungsmittelunabhängigkeit angenommen werden kann, sollte nicht einen so stark negativen Wert für  $\Delta V_0^\ddagger$  aufweisen.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Die Hochdruckversuche wurden in einem Autoklaven der Firma Andreas Hofer, Mülheim/Ruhr ausgeführt. Als Reaktionsgefäße wurden wechselweise verschweisste Polyamidschläuche, sowie einseitig zugeschmolzene KPG-Rohre aus Geräteglas mit eingeschlifftem Glaskolben verwendet, um Wandeffekte auszuschließen. Es wurden handelsübliche hochreine Lösungsmittel benützt. Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian-A-60-Gerät (60 MHz) aufgenommen. Zur Bestimmung des Umsatzes wurden die Signale der Methylgruppen des HMDB ( $\text{CH}_3$  (aliph.)  $\delta = 1.1 \text{ ppm}$ ;  $\text{CH}_3$  (olef.)  $\delta = 1.6 \text{ ppm}$ ) und des HMB ( $\delta = 2.15 \text{ ppm}$ ) ca. 6–8 mal integriert und der Mittelwert bestimmt.

Für die Bestimmung von  $E_A$  wurde die Reaktionsgeschwindigkeit bei den Temperaturen 80, 90, 95 und 103°C bestimmt und dann  $E_A$  graphisch ermittelt.

$\Delta V$  wurde bei  $25.000 \pm 0.001^\circ\text{C}$  in  $\text{CHCl}_3$  mit einem digitalen Präzisions-Dichtemesser für Flüssigkeiten und Gase DMA 02/C der Firma Anton Paar K.G., Graz, bestimmt. Dabei wurde das scheinbare Molvolumen von HMDB und HMB einer jeweils 0.23 m Lösung gemessen.

Fehlermöglichkeiten: 1. Es ist nicht möglich, die Reaktionslösung rasch auf die Reaktionstemperatur zu bringen, da die Aufheizzeit des Autoklaven ca. 1 h beträgt. Dadurch beginnt die Isomerisierung des HMDB schon früher und endet auch später durch die Abkühlphase. Diesem Fehler wurde begegnet, indem die Reaktionszeiten relativ lang gewählt wurden (24–80 h). 2. Die Temperatur der Reaktion konnte nicht besser als  $90 \pm 0.75^\circ\text{C}$  konstant gehalten werden.

Diese Fehler dürften aber unseres Erachtens die Versuchsergebnisse nicht entscheidend beeinflussen.

*Danksagung*—Wir danken Herrn R. Bühler für die Bedienung des von der DFG zur Verfügung gestellten Hochdruckautoklaven, Herrn Prof. H. Kelm und Herrn Dr. J. v. Jouanne, Frankfurt/Main, für die Hilfe bei der Messung von  $\Delta V$ , den Chemischen Werken Hülfs für eine Probe von HMDB und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Sachbeihilfe.

## LITERATUR

- <sup>1</sup>V. Mitteilung: J. Petermann und H. Plieninger, *Tetrahedron* **31**, 1209 (1975).
- <sup>2</sup>*Proceedings of the fourth Internat. Conference on High Pressure*, Kyoto 1974, 661–662.
- <sup>3</sup>P. Lechtken, R. Breslow, A. H. Schmidt und N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3025 (1973).
- <sup>4</sup>C. C. Wamser, F. H. Dorer, L. T. Spada und G. D. Pfeiffer, *Abstracts 164<sup>th</sup> National Meeting of ACS*, New York, N.Y. (August 1972), ORGN 36.
- <sup>5</sup>J. Roemer-Mähler, D. Bieniek und F. Korte, *Z.f. Naturforsch.* **30b**, 290 (1975).
- <sup>6</sup>J. F. M. Oth, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **87**, 1185 (1968).
- <sup>7</sup>W. J. leNoble, *Progr. Phys. Org. Chem.* **5**, 207 (1967).
- <sup>8</sup>J. R. McCabe und C. A. Eckert, *Acc. Chem. Res.* **7**, 251 (1974).
- <sup>9</sup>W. J. leNoble, pers. Mitteilung.
- <sup>10</sup>H. G. Drickamer, *Angew. chem.* **86**, 61 (1974).
- <sup>11</sup>M. J. Cardillo und S. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2399 (1970).