

Resonanzenergie von Diradikalen – 1,8-Naphthoquinodimethan

Wolfgang R. Roth*, Christian Unger und Thorsten Wasser

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

Received July 22, 1996

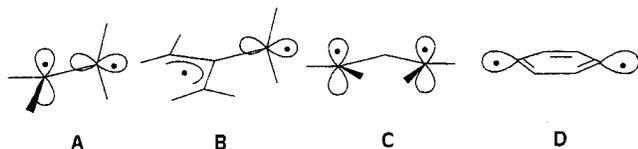
Key Words: Diradicals / NO Trapping / O₂ Trapping / Trapping, NO and O₂ / Energy well / Singlet-triplet splitting**Resonance Energy of Diradicals. – 1,8-Naphthoquinodimethane**

From the racemization of **19c** and the temperature and NO dependence of the trapping rate of **20b** between 218 and 288 °C the energy profile for the equilibrium **19b** ⇌ **20b** is derived. The singlet-triplet splitting of the diradical is 2.5 kcal · mol⁻¹ with the triplet being the ground state. By comparison of the experimental reaction enthalpy with the analogous value for **25**, **26** or a hypothetical model reaction with non-interacting radicals it is shown that the stabilizing inter-

action of the radicals in the singlet state of **20b** is negligible making the stabilization of the triplet equivalent to the singlet-triplet splitting. By using literature data it is shown by an analogous analysis that the interaction of the radicals in the bisallyl diradical **28** and in the triplet state of the trimethylenmethane derivative **29** is also negligible whereas in the singlet state of **29** the interaction is strongly destabilizing.

Mit der Resonanzenergie korrigieren wir den Fehler, der sich ergibt, wenn Bindungen als lokalisiert angesehen werden. Vertraut sind uns diese Korrekturen bei den cyclischen Polyenen als aromatische Stabilisierung und antiaromatische Destabilisierung^[1] und bei den Radikalen durch die hier auftretende Radikal-Stabilisierungsenergie^[2]. Aber auch bei den Diradikalen kann es zu einer Wechselwirkung zwischen den halbbesetzten Orbitalen kommen, die von unserer Formelsprache, mit dem Punkt als Symbol des Radikals, nicht beschrieben wird.

Die resultierenden Korrekturen sind unbedeutend, wenn, wie in den Beispielen A–D, aufgrund der orthogonalen Anordnung oder der räumlichen Gegebenheiten eine Wechselwirkung der halb besetzten Orbitale verhindert wird. Die Energie dieser Moleküle kann nach wie vor mit inkrementellen Methoden (Kraftfeld) abgeschätzt werden, die Singulett-Triplett-Aufspaltung ist hier klein, und ihre Reaktionen unterscheiden sich nicht grundsätzlich von denen einfacher Radikale.

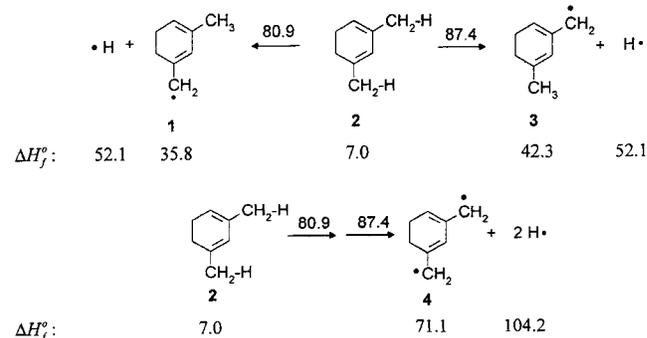


Ist jedoch eine ungehinderte Wechselwirkung zwischen den Radikalen möglich, dann sollte das Konsequenzen für die Energie und damit für die Reaktivität der Moleküle haben. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Resonanzenergie für einige repräsentative Diradikale zu bestimmen.

Die Resonanzenergie von Diradikalen ist wie alle Resonanzenergien keine physikalisch meßbare Größe. Sie ist die Differenz zwischen der experimentellen Bildungsenthalpie eines Diradikals und der eines zu definierenden Modells mit nicht wechselwirkenden Radikalen.

Als Modell für ein hypothetisches, Wechselwirkungsfreies Diradikal bietet sich der Erwartungswert an, den man additiv aus der Bildungsenthalpie des zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffs und den C–H-Dissoziationsenergien für die Erzeugung der Monoradikale erhält. Beispielhaft ist in Schema 1 die Herleitung des Referenzwertes für das Diradikal **4** dargestellt.

Schema 1. Berechnung des Referenzwertes [kcal · mol⁻¹] für das Diradikal **4**



Ausgehend von dem Dimethylcyclohexadien **2** führt die Wasserstoffabstraktion von den beiden Methylgruppen zu den Monoradikalen **1** und **3**. Da die Bildungsenthalpien der Monoradikale in der Regel nicht bekannt sind, haben wir auf Rechenwerte zurückgegriffen, die mit dem MMEVBH-Kraftfeld ermittelt und für die kürzlich ein mittlerer Fehler von ± 1 kcal · mol⁻¹ wahrscheinlich gemacht wurde^[2]. Mit Bildungsenthalpien von 35.8 und 42.3 kcal · mol⁻¹ für **1** und **3** ergeben sich Dissoziationsenthalpien von 80.9 und 87.4 kcal · mol⁻¹, so daß für das hypothetische nichtwechselwirkende Diradikal **4** eine Bildungsenthalpie $\Delta H_f^\circ = 71.1$ kcal · mol⁻¹ resultiert. Der Vergleich dieses hypothetischen Referenzwertes mit der experimentellen Bildungsenthalpie

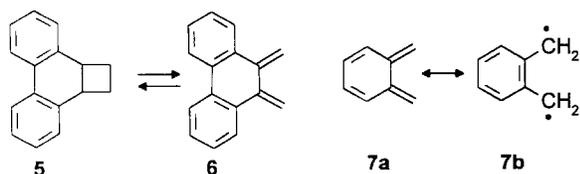
des Diradikals liefert dann die gesuchte Resonanzenergie (s. Tab. 3).

1. Kekulé-Diradikale

Bei den Kekulé-Diradikalen gibt sich die Wechselwirkung der Radikale anschaulich durch die Möglichkeit der Formulierung nicht-radikalischer Resonanzstrukturen zu erkennen. Wie Tab. 1 zeigt, ist der Diradikal-Charakter der einfachen Polyene (**a**) klein, was einer großen Resonanzenergie (RE) der zugehörigen Diradikale (**b**) entspricht. Mit steigender Kettenlänge nimmt diese RE jedoch drastisch ab und nähert sich schließlich dem Wert Null. Bei unendlicher Kettenlänge haben Diradikale und Polyene die gleiche Energie^[2].

Experimentelle Bildungsenthalpien von linearen Polyenen sind nur für die ersten zwei Glieder (s. Tab. 1, $n = 1, 2$) bekannt. Für die Berechnung der Resonanzenergien der höheren Vertreter sind wir von berechneten Bildungsenthalpien ausgegangen, was im Hinblick auf die „fast-Additivität“^[2] der Bildungsenthalpie linearer Polyene keinen größeren Fehler bedeuten sollte. Der Wert für $n = \infty$ wurde der Lit.^[2] entnommen.

Sehr viel vertrauter als bei den Polyenen ist den Chemikern der hohe Diradikal-Charakter der Chinodimethane. Wie das direkt meßbare Gleichgewicht **5** \rightleftharpoons **6** zeigt^[3], ist der Diradikal-Charakter von **6** jedoch nach wie vor klein. Seine Bildungsenthalpie ergibt sich ausgehend von dem Kraftfeldwert^[2] für die Bildungsenthalpie für **5** von $\Delta H_f^0 = 77.5$ kcal \cdot mol⁻¹ und der aus Gleichgewichtsmessungen abgeschätzten Reaktionsenthalpie von ΔH_R (**5**, **6**) = 3 kcal \cdot mol⁻¹^[3] zu ΔH_f^0 (**6**) = 80.5 kcal \cdot mol⁻¹.



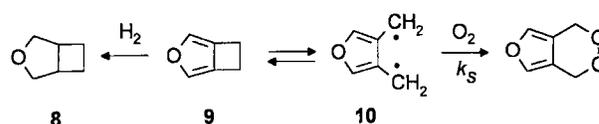
Für *o*-Chinodimethan **7** ist die Bildungsenthalpie bekannt^[4]. Mit diesem Wert ergibt sich für das Diradikal **7b** eine Resonanzenergie von 17.9 kcal \cdot mol⁻¹ (s. Tab. 1). Dieser Wert ist um 22.1 kcal \cdot mol⁻¹ kleiner als die RE des von 1,3-Butadien abgeleiteten Diradikals (40.0–17.9 = 22.1 kcal \cdot mol⁻¹, s. Tab. 1) und macht deutlich, daß die Wechselwirkung der Radikale hier praktisch ganz mit der Aufgabe der aromatischen Stabilisierung des Benzolrings erkaufte wird. Entsprechend läßt sich die Bildungsenthalpie des *o*-Chinodimethans bei Zugrundelegung einer Polyenstruktur **7a** problemlos mit inkrementellen Methoden berechnen (58.8 vs. 60.0 kcal \cdot mol⁻¹^[1]).

Das Sauerstoff-Analogon des *o*-Chinodimethans ist 3,4-Dimethylen-2,5-furandiyl (**10**). Dessen Bildungsenthalpie haben wir mit Hilfe der Sauerstoff-Abfang-Technik aus seinem Gleichgewicht mit dem Cyclobutafuran **9** abgeleitet^[5]. Hierzu wurde **9** bei fünf Temperaturen (180–230°C) in Gegenwart von über- sowie unterschüssigem Sauerstoff thermolysiert (s. Tab. 6). Bei großem Sauerstoff-Überschuß (<10⁴ fach) ist die Abnahmegeschwindigkeit pseudoerster

Ordnung und invariant gegenüber der Abfängerkonzentration und entspricht damit direkt $k_{9,10}$. Bei einem Sauerstoff-Überschuß ergibt sich die Abnahmegeschwindigkeit aus Gl. (1), die jedoch nur dann die Berechnung von $k_{10,9}$ erlaubt, wenn eine Angabe über k_s möglich ist. Wie bei anderen Diradikalen^[6] haben wir hierfür den Wert einer stoßkontrollierten Reaktion verwendet. Aus der Temperaturabhängigkeit der so ermittelten Geschwindigkeitskonstanten (s. Tab. 7) wurden die in Tab. 2 angegebenen Aktivierungsparameter abgeleitet, aus denen sich für die Reaktionsenthalpie ein Wert von $\Delta H_{10,9} = 23.3$ kcal \cdot mol⁻¹ ergibt.

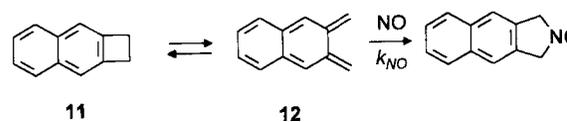
$$k_{ab} = k_{9,10} \cdot \left(1 - \frac{k_{10,9}}{k_{10,9} + k_s \cdot [O_2]} \right) \quad (1)$$

Schema 2. Mechanismus der Thermolyse von **9** in Gegenwart von Sauerstoff



Da die Bildungsenthalpie des Cyclobutafurans **9** nicht bekannt war, haben wir durch Hydrierwärmemessungen eine Korrelation zu dem entsprechenden Tetrahydrofuran-Derivat **8** hergestellt, dessen Bildungsenthalpie durch Kraftfeld-Rechnungen zuverlässig berechnet werden kann. Die Messung erfolgte nach der in Lit.^[7] angegebenen Methode in Isooctan an einem Pd/C Katalysator. Mit einer Hydrierwärme $\Delta H_H = -58.53$ kcal \cdot mol⁻¹ und einer berechneten Bildungsenthalpie für **8** von $\Delta H_f^0 = -23.8$ kcal \cdot mol⁻¹^[1] ergibt sich die Bildungsenthalpie von **9** zu $\Delta H_f^0 = 34.7$ kcal \cdot mol⁻¹, womit die Bildungsenthalpie des Diradikals **10** gleich $\Delta H_f^0 = 34.7 + 23.3 = 58.0$ kcal \cdot mol⁻¹ wird. Wie die Resonanzstrukturen **10a** \leftrightarrow **10b** (s. Tab. 1) zeigen, haben wir es hier jedoch nicht mit einem „Kekulé“-Diradikal zu tun. Die Wechselwirkung der Radikale führt zu einem neuen Diradikal, wobei es aber im Gegensatz zum Bisallyl-Diradikal **28** (s. Tab. 3) zu einer Stabilisierung von 7.1 kcal \cdot mol⁻¹ kommt.

Schema 3. Mechanismus der Thermolyse von **11** in Gegenwart von NO



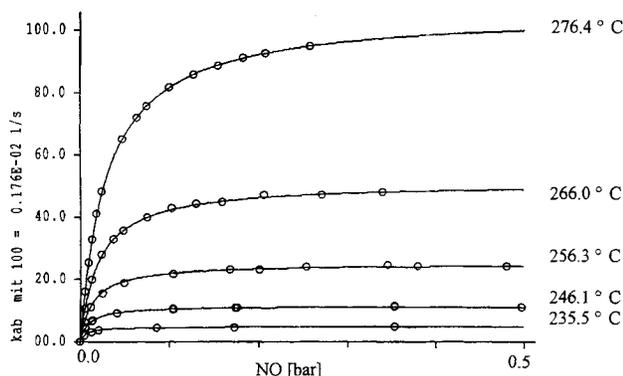
$$k_{ab} = k_{11,12} \cdot \left(1 - \frac{k_{12,11}}{k_{12,11} + k_{NO} \cdot [NO]} \right)^{-1} \quad (2)$$

In Analogie zu *o*-Chinodimethan haben wir die Bildungsenthalpie des Naphthochinodimethans **12** über das Gleichgewicht mit dem Cyclobuten-Isomeren **11** bestimmt. Hierzu wurde durch Thermolyse von **11** in Gegenwart von unterschiedlichen NO-Konzentrationen die Abhängigkeit der Abnahmegeschwindigkeit von der Abfängerkonzentration bestimmt (s. Abb. 1). Aus den zwischen 235 und 275°C bei jeweils 7–16 NO-Drucken (5–500 mbar) ermittelten Ge-

schwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für die Abnahme des Substrats können mit Gl. (2) die Geschwindigkeitskonstanten $k_{11,12}$ und $k_{12,11}$ jedoch nur dann berechnet werden, wenn k_{NO} bekannt ist. Wir haben hierfür den für *o*-Chinodimethan ermittelten Wert^[8] verwendet, was keinen größeren Fehler bedingen sollte.

Die Auswertung der Meßwerte erfolgte durch Simulation der in Schema 3 formulierten Reaktionen und Anpassung an die in Tab. 8 zusammengestellten Werte der Abnahme-geschwindigkeit. Die aus der Temperaturabhängigkeit der resultierenden Geschwindigkeitskonstanten ermittelten Aktivierungsparameter sind in Tab. 2 aufgelistet. Mit der Reaktionsenthalpie ΔH_R (**12**, **11**) = 13.6 kcal · mol⁻¹ errechnet sich die Bildungsenthalpie des Naphthochinodimethans **12** zu $\Delta H_f^0 = 76.6$ kcal · mol⁻¹, wenn von dem Kraftfeld-Wert^[2] für die Bildungsenthalpie des Cyclobuten-Derivats **11** von $\Delta H_f^0 = 63.0$ kcal · mol⁻¹ ausgegangen wird. Im Hinblick auf die gute Übereinstimmung von experimenteller Bildungsenthalpie und Kraftfeld-Wert bei Benzocyclobuten (48.1 vs. 47.7 kcal · mol⁻¹^[9,2]) sollte auch die berechnete Bildungsenthalpie von **11** zuverlässig sein. Die mit dem MMEVBH-Kraftfeld^[2] berechnete Bildungsenthalpie des Naphthochinodimethans **12** stimmt mit dem experimentellen Wert sehr gut überein (76.3 vs. 76.6 kcal · mol⁻¹).

Abb. 1. Abhängigkeit der Abnahmegeschwindigkeit von **11** vom NO-Druck



Wie Tab. 1 zeigt, nimmt die RE der *o*-Chinodimethane entsprechend unserer Erwartung mit steigender Anellierung ab. Die Wechselwirkung der Radikale wird mit einem immer größer werdenden Verlust an aromatischer Stabilität erkauf, was zur Folge hat, daß der Diradikal-Charakter mit steigender Zahl an Benzolringen zu- bzw. die RE abnimmt.

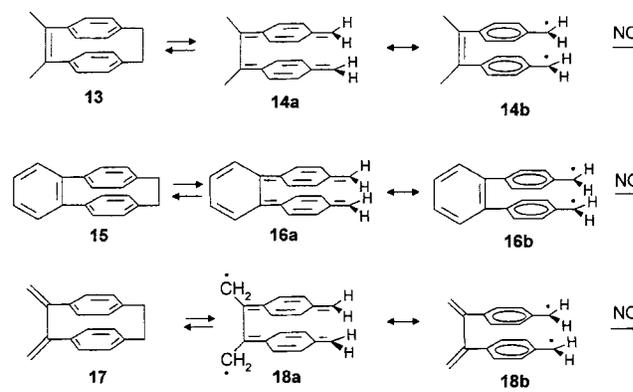
Deutlich größer sollte dieser Effekt werden, wenn wir zu den linearen Chinodimethanen übergehen. In dem Polyen **14** ist die Wechselwirkung der Diradikale mit dem Verlust der Resonanzenergie von zwei Benzolringen verbunden. Im Gegensatz zum *o*-Chinodimethan, das korrekt mit der olefinischen Struktur **7a** beschrieben wird, sollte **14** ein Diradikal sein. Eine experimentelle Bestätigung dieser Voraussage war durch die Bestimmung der Reaktionsenthalpie des Gleichgewichts **13** \rightleftharpoons **14** möglich^[11]. Im Diradikal **14** werden die beiden Benzolringe wegen der sterischen Behinderung durch die Methylgruppen um fast 60° aus der Ebene

Tab. 1. Resonanzenergien (RE) [kcal · mol⁻¹] von Kekulé-Diradikalen

Resonanz-Strukturen	exp. ΔH_f^0	Dihydroverbindung ΔH_f^0	Mono-radikal DE	Referenzwert ΔH_f^0	RE	
a $H_2C=CH-(CH=CH)_{n-1}-CH=CH_2$ b $H_2\dot{C}-(CH=CH)_n-\dot{C}H_2$						
n = 0	12.5 ^[10]	-20.2 ^[10]	100.6	76.8	64.3	
n = 1	26.1 ^[10]	-3.0 ^[10]	87.1	67.1	40.0	
n = 2	39.5 ^[10]	10.2	81.6	69.2	29.7	
n = 4	65.9	36.7	77.7	87.9	22.0	
n = 7	105.4	78.0	74.2	122.2	16.8	
n = ∞					0.0	
<hr/>						
6		80.5 ^[9]	34.4	86.9	104.0	23.5
7		58.8 ^[4]	4.6	88.1	76.7	17.9
10		58.0	-6.9	88.1	65.1	7.1
12		76.6	20.9	87.3	91.3	14.7
14		92.2 ^[11]	31.7	63.7	95.7	3.5
16		121.7 ^[11]	51.5	89.9	128.3	7.6
18		130.4 ^[11]	61.0	94.3	127.6	-3.0

der mittleren Doppelbindung gedreht, womit die Wechselwirkung zwischen den Radikalen stark eingeschränkt und der Diradikalcharakter erhöht wird. Wie die Bildungsenthalpie von **14** zeigt (s. Tab. 1), ist jetzt die stabilisierende Wechselwirkung zwischen den Radikalen auf 3.5 kcal mol⁻¹ geschrumpft.

Schema 4. Mechanismus der Thermolyse von **13**, **15** und **17** in Gegenwart von NO



Eine vergleichbare Wechselwirkung ergibt sich auch für das *o*-Chinodimethan-Analogon **16**. Die Wechselwirkung der Radikale wird hier neben der sterischen Resonanz-Inhibierung aufgrund der Verdrillung der beiden *ortho*-ständigen Phenylgruppen durch den Verlust der Resonanzenergie von drei Benzolringen eingeschränkt.

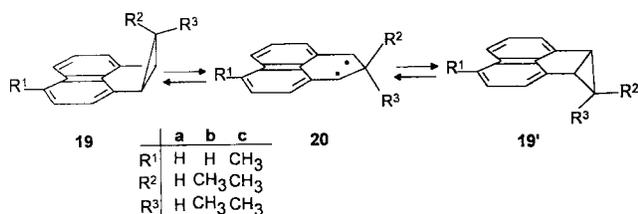
Destabilisierend wird die Wechselwirkung der Radikale im Diradikal **18b**. Wie die Resonanzstrukturen **18a** ↔ **18b** zeigen, handelt es sich hier jedoch nicht um ein „Kekulé-Diradikal“, wir haben ein Derivat eines Bisallyl-Diradikals vorliegen. Die Bildungsenthalpie dieses Diradikals konnte wieder über das Gleichgewicht **17** ⇌ **18** bestimmt werden^[11]. Aber auch hier kommt es aufgrund der sterischen Wechselwirkung zwischen den Benzolringen und den mittleren Methylengruppen zu einer starken Verdrillung, die wieder eine weitgehende sterische Resonanz-Inhibierung zur Folge hat.

2. Nicht-Kekulé-Diradikale

Bei den „Nicht-Kekulé-Diradikalen“ ist nicht einmal qualitativ durch die Formulierung Radikal-freier Resonanzstrukturen eine Aussage über eine Wechselwirkung zwischen den Radikalen möglich, und die Bestimmung der Resonanzenergie ist deswegen hier von besonderem Interesse.

Als ein erstes Beispiel haben wir die Wechselwirkungsenergie für 1,3-Perinaphthadiyl bestimmt. Perinaphthadiyle sind sehr gut untersuchte Diradikale^[12], von denen wir das Derivat **20b**, das Wirtz^[13] spektroskopisch charakterisiert und dessen Triplett-Grundzustand er durch ESR-Messungen nachgewiesen hat, im Hinblick auf seine leichte Zugänglichkeit für unsere Untersuchung ausgewählt haben.

Schema 5. Mechanismus der Inversion von **19**



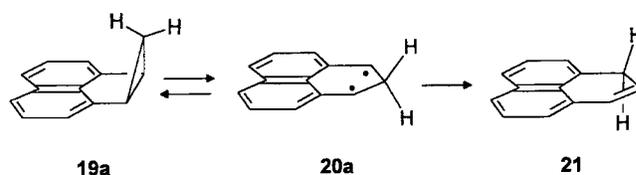
Als Methode haben wir die kinetische Analyse der Inversion **19** ⇌ **20** ⇌ **19'** unter Abfang-Bedingungen gewählt, die es erlauben sollten, das Enthalpie-Profil der Reaktion sowie die Singulett-Triplett-Aufspaltung von **20** quantitativ zu bestimmen.

2.1. Racemisierung von **19c**

Die Inversionsbarriere von **19a** hatten wir NMR-spektroskopisch durch die Analyse eines Deuterium-markierten Isomeren (R² = D) bestimmt^[14]. Mit der Inversion konkurriert bei **19a** die zu **21** führende Wasserstoff-Verschiebung, die in der Gasphase nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung erfolgt.

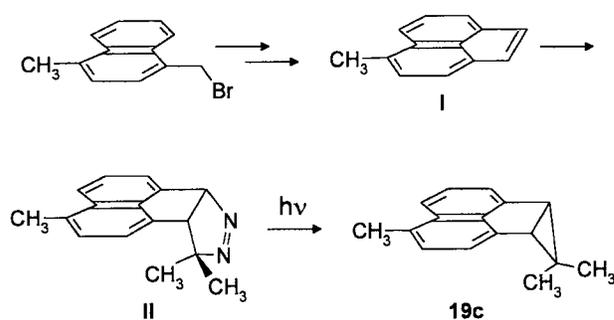
Aus den bei fünf Temperaturen (187–227°C) ermittelten Geschwindigkeitskonstanten (s. Tab. 9) ergeben sich für die Umlagerung **19a** → **21** die in Tab. 2 angegebenen Aktivierungsparameter^[15].

Schema 6. Thermolyse von **19a**



Wegen der konkurrierenden Bildung von **21** ist der Grundkörper für die Bestimmung der Diradikal-Delle jedoch weniger geeignet und hat uns veranlaßt, die Analyse der Diradikal-Delle am Dimethylderivat **19b** vorzunehmen. Zur Bestimmung der Inversionsbarriere haben wir die Racemisierung von **19c** herangezogen, das durch Photolyse des Additionsproduktes von 2-Diazopropan an Methylacnaphthylen **I** zugänglich ist.

Schema 7. Synthese von **19c**



Die Antipodentrennung gelang durch HPLC-Trennung an mikrokristalliner Triacetylcellulose. Der Enantiomeren-Überschuß wurde gaschromatographisch an einer permethylierten α-Cyclodextrin-Säule zu ee = 95% ermittelt. Die Racemisierungsgeschwindigkeit wurde bei 6 Temperaturen in Isooctan zwischen 120 und 170°C bestimmt, wobei der Reaktionsverlauf wieder gaschromatographisch (permethylierte α-Cyclodextrin-Säule) verfolgt wurde. Aus den in Tab. 10 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten ergeben sich die in Tab. 2 aufgeführten Aktivierungsparameter.

2.2. Abfang-Experimente

Wird **19b** in der Gasphase in Gegenwart von NO oder Sauerstoff thermolysiert, dann beobachtet man bei Temperaturen >200°C eine Abnahme des Substrates nach einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung.

Wie repräsentativ in Abb. 2a und 2b für 228 bzw. 223°C gezeigt, sind die Abnahmegeschwindigkeit sowie die Abhängigkeit der Abnahmegeschwindigkeit von der Abfängerkonzentration für NO und Sauerstoff praktisch gleich. Damit wird nahegelegt, daß die beobachtete Abnahme von **19b** auf dem Abfang des intermediären Diradikals **20b** beruht. Eine überzeugende Bestätigung dieser Interpretation leitet sich von der sehr charakteristischen Form der Abfangkurve ab (s. Abb. 2a und 2b).

Nach einem anfangs linearen Verlauf kommt es zu einem Abflachen der Steigung, um dann wieder linear mit der Konzentration anzusteigen. Wie für den Sauerstoff-Abfang von Diradikalen gezeigt^[18], ist das Abflachen der Abfang-

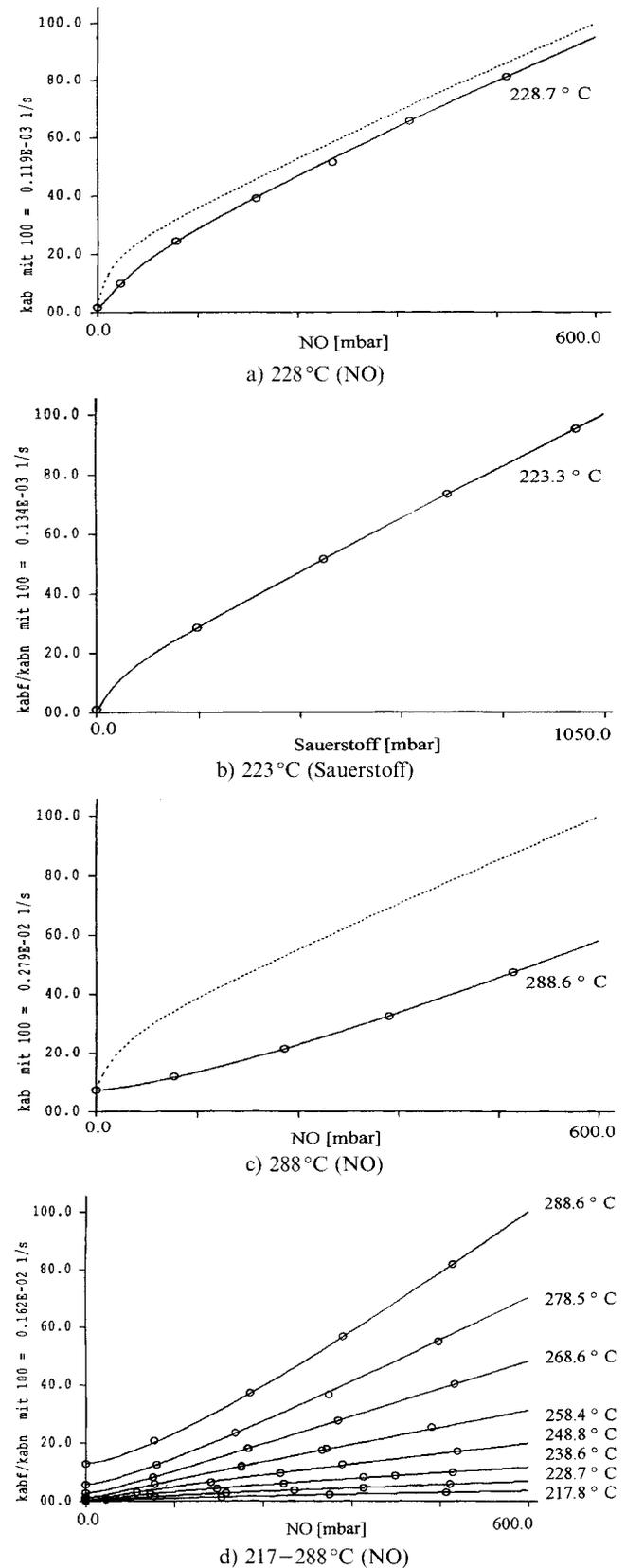
Tab. 2. Aktivierungsparameter^[a]

Reaktion	T_m ^[b]	E_a ^[c]	$\log A$	ΔH^\ddagger ^[c]	ΔS^\ddagger ^[d]
$k_{9,10}$	205	39.9±0.4	13.98±0.14	39.0±0.4	2.5±0.6
$k_{10,9}$	205	16.6±1.0	10.53±0.44	15.7±1.0	-13.3±2.0
$k_{11,12}$	255	41.3±0.5	13.71±0.21	40.3±0.5	1.1±0.9
$k_{12,11}$	255	27.7±0.8	12.27±0.33	26.7±0.8	-5.5±1.5
$k_{19a, 21}$	206	36.7±0.3	13.19±0.15	35.8±0.3	-1.1±0.7
$k_{2D-19a, 2D-21}$	206	37.3±0.1	13.07±0.06	36.4±0.1	-1.7±0.3
$k_{(-)19c, (+)19c}$	145	32.0±0.3	12.95±0.17	31.2±0.3	-1.9±0.7
k_{D-19a} ^[14]	125	35.0±0.5	14.62±0.27	34.2±0.5	5.8±1.2
$k_{20b, 19b}$ ^[e]	253	3.1±0.3	12.80±0.12		
$k_{20bS, 20bT}$ ^[e]	253	0.1±0.0	7.93±0.0		
$k_{20bT, 20bS}$ ^[e]	253	3.5±0.4	8.51±0.17		
$k_{22, 20bS}$	253	25.0±0.8	15.9±0.33	24.0±0.8	11.1±1.5
$k_{25, 27}$	215	36.9±0.1	13.06±0.06	35.9±0.1	-1.7±0.3
$k_{27, 25}$	215	37.4±0.1	13.06±0.06	36.4±0.1	-1.7±0.3
$k_{20a, 21}$	200	7.9±0.9	13.17±0.41	6.9±0.9	-1.2±1.9
$k_{25b, 30b}$	315	46.7±0.3	13.51±0.12	45.5±0.3	-0.03±0.5
$k_{34, 37}$	136	31.0±0.5	12.96±0.30	30.2±0.5	-1.85±1.4
$k_{34, 35}$ ^{f)}	100	29.4	14.74	28.7	6.5
$k_{35, 34}$ ^{f)}	100	5.3	14.95	4.5	7.4

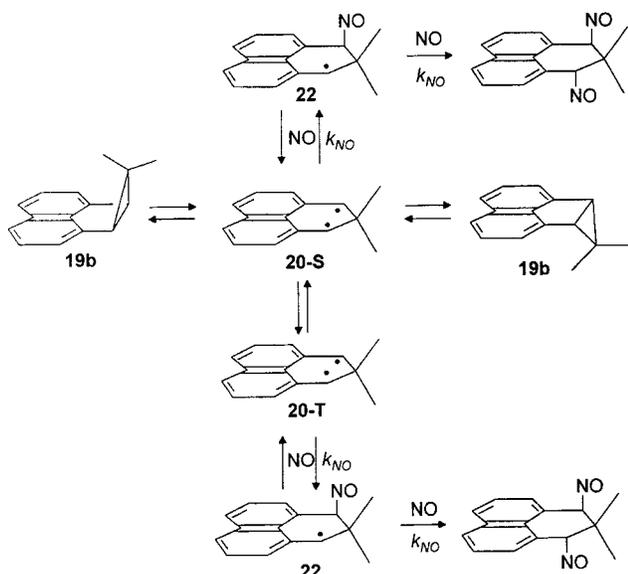
^[a] Die Unsicherheitsgrenzen wurden bei den aus Simulationen gewonnenen Daten nach der Methode von Nelder^[16] berechnet. – ^[b] [°C]. – ^[c] [kcal · mol⁻¹]. – ^[d] [cal · K⁻¹ · mol⁻¹]. – ^[e] Nur Arrhenius-Parameter, Berechnung von Aktivierungsparametern nicht sinnvoll^[17]. – ^[f] keine sinnvollen Fehlergrenzen möglich, s. Text.

kurve das Ergebnis des sich mit der Abfänger-Konzentration ändernden Singulett-Triplett-Verhältnisses. Das bei niedrigen NO- oder Sauerstoff-Konzentrationen eingestellte Gleichgewicht verarmt mit steigender Abfänger-Konzentration an Triplett-Diradikalen, und der vom Triplett sich ableitende Teil der Abfangprodukte reduziert sich schließlich auf den durch die ISC-Geschwindigkeit festgelegten konstanten Anteil. Die Abfangkurve wird dann wieder linear, und ihr Anstieg entspricht der aus dem Gleichgewicht $19b \rightleftharpoons 20b-S$ sich ergebenden Abhängigkeit von der Abfänger-Konzentration.

Für die quantitative Bestimmung der Enthalpie-Dellen des Singulett- und Triplett-Diradikals wurde die Thermolyse von **19b** bei acht Temperaturen (218–288 °C) und jeweils 5–7 NO-Drucken verfolgt. Die resultierenden Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung sind in Tab. 11 aufgelistet. Ihre Auswertung erfolgte durch Simulation der in Schema 8 formulierten Reaktionen, wobei für $k_{19b, 20b}$ der aus der Racemisierung von **19c** ermittelte Wert verwendet wurde. Für die Reaktion der Diradikale mit NO wurde in Analogie zu der entsprechenden Reaktion der freien Radikale eine stoßkontrollierte Reaktion angenommen und der von Yu und Lin^[19] angegebene Wert für die Geschwindigkeitskonstante k_{NO} benutzt. Die Beobachtung gleicher Abfanggeschwindigkeiten für NO und O₂ bestätigt überzeugend die Annahme, daß es sich bei der Reaktion der Diradikale mit dem Abfänger um eine stoßkontrollierte Reaktion handelt, die praktisch unabhängig von der Natur des Abfängers ist und die rechtfertigt, für den Abfang des Singulett- und des Triplett-Diradikals jeweils die gleiche Geschwindigkeitskonstante zu benutzen.

Abb. 2. Abhängigkeit der Abnahmegeschwindigkeit von **19b** von der Abfänger-Konzentration

Das Abknicken der Abfangkurve im unteren Druckbereich verringert sich mit steigender Temperatur, so daß bei

Schema 8. Mechanismus der Thermolyse von **19b** in Gegenwart von NO

der obersten Temperatur von 288 °C ein praktisch linearer Kurvenverlauf mit einer bereits leicht konvexen Krümmung vorliegt (s. Abb. 2c).

Der Grund für die temperaturabhängige Kurvenform liegt in der Reversibilität der Abfangreaktion **20** \rightleftharpoons **22**, die immer dann bedeutsam wird, wenn hochstabilisierte Radikale^[20] oder Diradikale^[11] bei höheren Temperaturen abgefangen werden. Mit dem bekannten Wert für die C–NO Bindungsenthalpie (39 kcal · mol⁻¹^[21]) sollte die Aktivierungsenthalpie der Rückspaltung direkt Auskunft geben über die Wechselwirkung der Radikale im Diradikal **20b**, wobei die Werte für die Generierung des Singulett- und Triplet-Diradikals sich genau um die Singulett-Triplett-Aufspaltung unterscheiden sollten. Die mit der Rückspaltung von **22** konkurrierende Reaktion mit NO bedingt, daß die durch die Rückspaltung hervorgerufene Verlangsamung der Abfangreaktion bei niedrigen Abfänger-Konzentrationen bedeutsamer als bei hohen ist, was den Übergang von der konkaven in die konvexe Kurvenform zur Folge hat.

Die Auswirkung der Rückspaltung auf den Verlauf der Abfangkurve ist in Abb. 2a und 2c durch die strichlierten Kurven kenntlich gemacht, die den Erwartungswert bei fehlender Rückspaltung angeben und den Einfluß der Temperatur auf die Rückspaltung erkennen lassen.

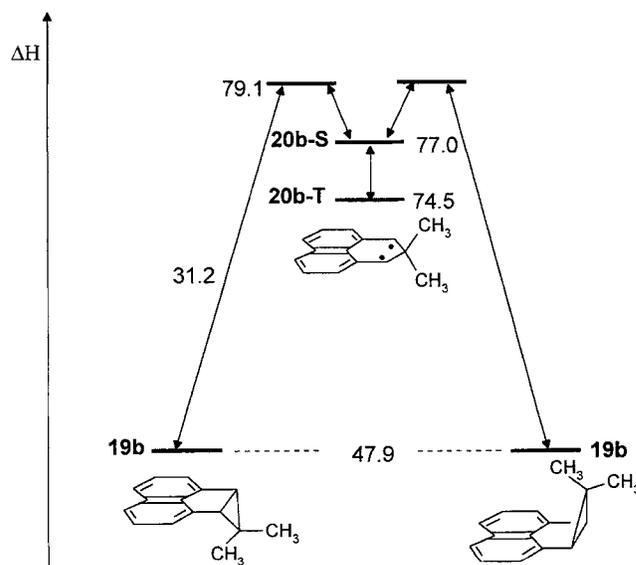
Wie Abb. 2d zeigt, lassen sich die Abfangkurven bei Berücksichtigung der Rückspaltung mit den Reaktionen des Schemas 8 befriedigend beschreiben. Die Aktivierungsparameter für die aus der Simulation erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Bei der Thermolyse von **19b** kommt es auch in Abwesenheit von Abfängern zu einer langsamen Abnahme des Substrates, wobei die Abnahmegeschwindigkeit streng einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung folgt. Wie die Achsenabschnitte in Abb. 2d und die zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten in Tab. 11 zeigen, nimmt die Geschwindigkeit dieser Reaktion mit steigender Temperatur zu. Kine-

tisch beschreiben läßt sich dieses Verhalten mit dem Abgang der langlebigen Triplet-Diradikale durch die Wand des Reaktionskolbens. Im Einklang mit dieser Interpretation steht die Beobachtung, daß der „Blindwert“-Wert der Abfanggeschwindigkeit eine geringfügige Abhängigkeit von der Beschaffenheit des Reaktionskolbens (Desaktivierung) zeigt.

2.3. Diskussion

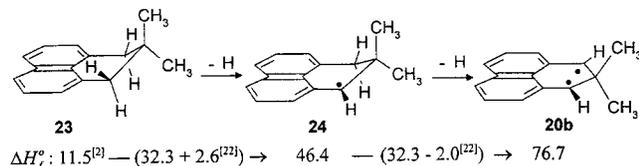
In Abb. 3 ist ausgehend von einem Kraftfeld-Wert für die Bildungsenthalpie von **19b** von $\Delta H_f^0 = 47.9$ kcal · mol⁻¹ das aus den kinetischen Messungen resultierende Energieprofil für das Gleichgewicht **19b** \rightleftharpoons **20b** dargestellt. Im Hinblick auf die sehr gute Beschreibung vergleichbarer Strukturen mit dem verwendeten MMEVBH-Kraftfeld^[2] sollte für diese Aussage die Fehlergrenze des Kraftfelds von ± 1 kcal · mol⁻¹ Gültigkeit haben.

Abb. 3. Enthalpieprofil der Gleichgewichte **19b** \rightleftharpoons **20b**

Um das Ausmaß der Wechselwirkung der Radikalzentren in **20b** abzuschätzen, kann man einmal die aus Abb. 3 resultierende Bildungsenthalpie für **20b-S** von $\Delta H_f^0 = 77.0$ kcal · mol⁻¹ mit der inkrementell berechneten Bildungsenthalpie vergleichen, die ausgehend von der Dihydroverbindung **23** durch zweimalige Wasserstoff-Abstraktion erhalten werden kann. Da ein experimentell abgesicherter Wert für die Radikalstabilisierungs-Energie des Naphthalinrings nicht zur Verfügung steht, und auch die sterischen Effekte bei der Wasserstoffabstraktion berücksichtigt werden sollten, haben wir den Wert durch Kraftfeld-Analyse ermittelt (s. Schema 9). Mit der um die sterischen Effekte korrigierten Reaktionsenthalpie für die Generierung von **24** ergibt sich eine Bildungsenthalpie für das hypothetische nicht wechselwirkende Diradikal von $\Delta H_f^0 = 76.7$ kcal · mol⁻¹. In den unterschiedlichen sterischen Beiträgen für die Abstraktion des ersten und zweiten Wasserstoff-Atoms spiegelt sich die mit der Planarisierung einhergehende verbesserte Überlappung der Radikale mit dem Naphthalinring wider. Im Singulett-Diradikal **20b-S** wäre die Radikal-Wechselwirkung

dann ($\Delta H = 76.7 - 77.0 = -0.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), während das Triplett um $2.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ stabilisiert würde.

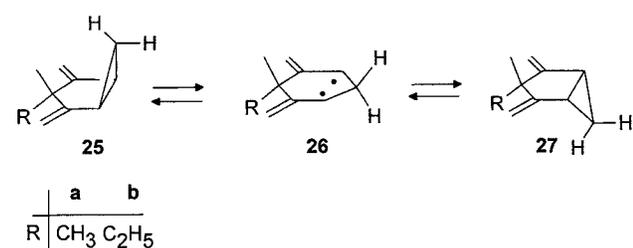
Schema 9. Berechnung der inkrementellen Bildungsenthalpie [$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$] von **20b**



Ein anderer Zugang zu der gesuchten Wechselwirkungsenergie ergibt sich aus der kinetischen Analyse der Abfangreaktion. Wie zuvor gezeigt, kommt es unter den Abfangbedingungen zu einer Rückspaltung des primären Abfangproduktes **22**. Da die Abfangreaktion als stoßkontrollierte Reaktion keine Aktivierungsenthalpie besitzt, entspricht die Aktivierungsenthalpie der Rückspaltung direkt der Reaktionsenthalpie. Mit einem Wert von ΔH^\ddagger (**22**, **20-S**) = $24 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (s. Tab. 2) ergibt sich bei einer C–NO-Bindungsenthalpie von $39 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[21] eine Stabilisierungsenergie von $39 - 24 = 15 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ für den Singulett-Zustand. Diese Stabilisierung beschreibt die Enthalpiedifferenz zwischen der elektronischen Stabilisierung des Diradikals **20b** und der des Monoradikals **22**. Die gesuchte Wechselwirkungsenergie der Radikale ergibt sich hieraus durch Korrektur um die Stabilisierung des Monoradikals. Da ein experimentell abgesicherter Wert für die Radikalstabilisierungsenergie des Naphthalins nicht zur Verfügung steht und um die sterischen Effekte mit zu berücksichtigen, haben wir den nach Schema 8 resultierenden Kraftfeld-Wert von $76.7 - 46.4 = 30.3 + 52.1^{[23]} - 98.2^{[24]} = 15.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ herangezogen, womit sich für das Singulett-Diradikal **20b-S** eine Wechselwirkungsenergie von $15 - 15.8 = -0.8$ ergibt.

Einen dritten Zugang zu der Wechselwirkungsenergie der Radikale in **20b** bietet der Vergleich der Inversionsbarriere von **19** mit der analogen Reaktion $\mathbf{25} \rightleftharpoons \mathbf{27}$, in der die konjugativ stabilisierten Radikale des Intermediärproduktes **26**

Schema 10. Mechanismus der wechselseitigen Umlagerung $\mathbf{25} \rightleftharpoons \mathbf{27}$

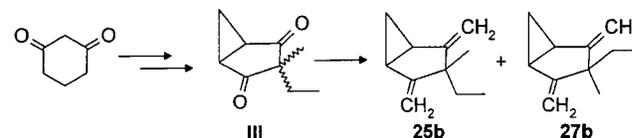


nicht direkt miteinander in Wechselwirkung treten können.

Die Darstellung von **25b** und **27b** erfolgte ausgehend von 1,3-Cyclohexadion, das über das bicyclische Diketon **III** und anschließende Wittig-Reaktion in die Produkte übergeführt wurde.

Mit den in der Gasphase bei acht Temperaturen ($180 - 250^\circ\text{C}$) ermittelten Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung für die wechselseitige Umlagerung $\mathbf{25b} \rightleftharpoons \mathbf{27b}$

Schema 11. Darstellung von **25b** und **27b**



(s. Tab. 12) ergeben sich die in Tab. 2 angegebenen Aktivierungsparameter^[25].

Im Hinblick auf die bei **25b/27b** fehlenden Substituenten am Cyclopropanring muß für den Vergleich der Inversionsbarrieren der Wert des Grundkörpers **19a** gewählt werden. Für die monodeuterierte Verbindung hatten wir eine Inversionsenthalpie von $34.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (s. Tab. 2) bestimmt^[14], dem ein Wert von $35.9/36.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ für die wechselseitige Umlagerung $\mathbf{25b} \rightleftharpoons \mathbf{27b}$ gegenübersteht. Wenngleich ein genauer Vergleich sich auf die Reaktionsenthalpien der Diradikale von **26** und **20** stützen müßte, lassen die sehr ähnlichen Inversionsbarrieren bereits erkennen, daß eine größere stabilisierende Wechselwirkung im Diradikal **20** nicht vorliegen kann. Die Differenz von $1.8/2.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ reduziert sich noch weiter, wenn wir berücksichtigen, daß im Diradikal **26** die Radikale durch Vinylgruppen und in **20** durch Naphthylgruppen stabilisiert sind. Mit der Kraftfeld-Differenz^[2] von $2 \cdot 0.9 = 1.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ reduziert sich die Differenz der Reaktionsenthalpien auf einen Wert von praktisch Null $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Innerhalb der Fehlergrenzen ist die Aussage aller drei Analysen identisch: Das Singulett-Diradikal **20b-S** erfährt keine Stabilisierung durch die Wechselwirkung mit dem zweiten Radikal, während der Triplett-Zustand um die Singulett-Triplett-Aufspaltung von $2.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ stabilisiert wird.

Nur für wenige konjugativ stabilisierte Diradikale stehen gesicherte experimentelle Bildungsenthalpien zur Verfügung. In Tab. 3 sind den Bildungsenthalpien dieser Diradikale die entsprechenden Erwartungswerte für die nicht wechselwirkenden Diradikale gegenübergestellt, wobei diese Werte, wie zuvor für **20b** beschrieben, aus den jeweiligen Dihydroverbindungen berechnet wurden.

Das resultierende Bild ist uneinheitlich. Das „disjoint diradical“ **28** zeigt in Übereinstimmung mit der minimalen Singulett-Triplett-Aufspaltung von Tetramethylenethan-Diradikalen^[26] keine Stabilisierung gegenüber der nichtwechselwirkenden Referenzverbindung, was qualitativ verständlich ist, wenn man berücksichtigt, daß die Verknüpfung der Allyl-Radikale über die Knoten an den mittleren Kohlenstoff-Atomen erfolgt.

Das Trimethylenmethan-Derivat **29** besitzt eine ungewöhnlich große Singulett-Triplett-Aufspaltung, wobei der Triplett-Grundzustand dem Erwartungswert für nichtwech-

Tab. 3. Vergleich experimenteller Bildungsenthalpien [kcal · mol⁻¹] von Diradikalen mit berechneten Erwartungswerten der nicht wechselwirkenden Isomeren

	Diradikal experimentell	Dihydroverbindung	Monoradikal	Diradikal Erwartungswert
28				
ΔH_f°	81.3 ^[27]	8.47 ^[2]	42.7 ^[2]	80.5
29				
ΔH_f°	T < 76.4 ^[28] S = 91.5 ^[28]	7.0 ^[2]	35.8 ^[2] 42.3 ^{[a][2]}	71.7
20b				
ΔH_f°	S = 77 T = 74.5	11.5	46.4	76.7

[a] Isomeres mit der Methylgruppe an C-2.

selwirkende Diradikale nahe kommt. Der Singulett-Zustand ist hier destabilisiert.

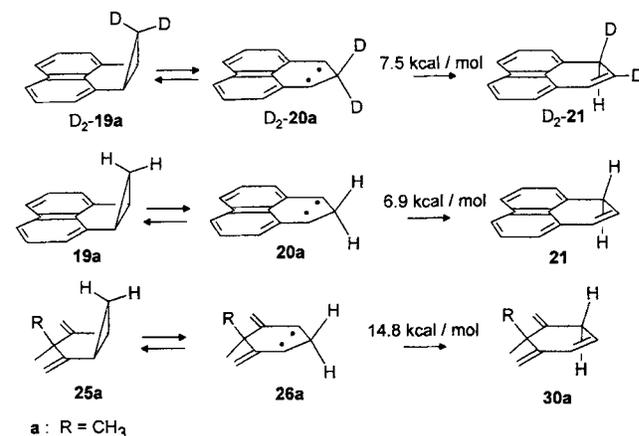
Als chinoides Diradikal ist die Situation bei **20b**, wie zuvor gezeigt, wieder anders. Hier entspricht der Singulett-Zustand dem Erwartungswert für die nichtwechselwirkenden Diradikale, und der Triplett-Grundzustand zeigt eine deutliche Stabilisierung.

Wenngleich die Radikal-Wechselwirkung natürlich direkt in der Singulett-Triplett-Aufspaltung sichtbar wird, kann diese Wechselwirkung offenkundig je nach Diradikal-Typ zu einer Destabilisierung (Trimethylenmethan) oder einer Stabilisierung (Chinodimethan) führen, oder ohne Effekt (disjoint diradicals) bleiben. Damit liegt eine direkt mit der Resonanzenergie cyclischer Polyene vergleichbare Situation vor.

3. 1,2-Wasserstoffverschiebung von 1,3-Diradikalen

Wie eingangs gezeigt, konkurriert beim Grundkörper mit der Rekombination des Diradikals **20a** eine unter Wasserstoffverschiebung verlaufende Umlagerung zu **21**. Die Aktivierungsparameter für die Wasserstoffverschiebung des Diradikals wurde aus der Sauerstoffabhängigkeit der Umlagerungsgeschwindigkeit **19a** → **21** im Temperaturbereich von 172–228 °C abgeleitet. Mit den in Tab. 15 aufgelisteten Geschwindigkeitskonstanten ergibt sich für **20a** → **21** eine Aktivierungsenergie $E_a = 7.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei einem *A*-Faktor von $\log A = 13.19$ (s. Tab. 2). Michl^[29] hatte für diese Reaktion unter Matrix-Bedingungen Werte $E_a = 4.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $\log A = 4.5$ gefunden, die er als Ausdruck eines Tunnel-Mechanismus gedeutet hat. Ein solcher Mechanismus kann für die Gasphase mit Sicherheit ausgeschlossen werden, wie durch die Thermolyse von **D₂-19a** sichergestellt wurde. Aus den bei fünf Temperaturen (187–227 °C) ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die Umlagerung **D₂-19a** → **D₂-21** (s. Tab. 14) ergeben sich Aktivierungspara-

Schema 12. Aktivierungsenthalpien für die 1,2-Wasserstoffverschiebung der Diradikale **20a** und **26a**



ter (s. Tab. 2), die einen normalen Isotopeneffekt aufweisen.

In dem Vergleichs-Diradikal **26a** ist die Situation völlig verschieden. Auch hier kommt es bei der Thermolyse von **25a** bei Temperaturen >300 °C zu einer Umlagerung zu **30a**. Aus den bei fünf Temperaturen (287–343 °C) ermittelten Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung (s. Tab. 13) ergeben sich die in Tab. 2 aufgeführten Aktivierungsparameter^[30]. Unterstellt man, daß die Diradikal-Dellen von **20a** und **26a** gleich sind ($\Delta H = 5.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[31]), dann resultiert für die Wasserstoffverschiebung eine Aktivierungsenthalpie von $45.5 - 35.9 + 5.2 = 14.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Um die sehr unterschiedlichen Aktivierungsenergien für die Wasserstoffverschiebung der Diradikale **20a** und **26a** zu verstehen, haben wir in Tab. 4 Aktivierungsenthalpien für analoge Reaktionen aus der Literatur zusammengestellt. Wenngleich eine Fülle solcher 1,2-Verschiebungen beschrieben sind, gibt es nur wenige Beispiele, wo mit Hilfe von Abfangreaktionen die Enthalpie-Delle des Diradikals und damit die Aktivierungsenthalpie der Wasserstoffverschiebung bestimmt wurde.

Tab. 4. Aktivierungsenthalpien [kcal · mol⁻¹] von 1,2-Wasserstoffverschiebungen bei 1,3-Diradikalen

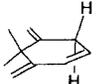
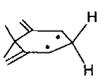
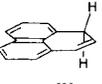
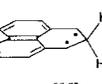
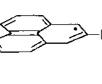
	Produkt	ΔH^\ddagger	Ausgangsverbindung	ΔH_R	Dissoziation
ΔH_f°		9.2 ^[32]		16.8	
		7.74 ^[10]		75.0 ^[2]	39.7 ^[2] 52.1 ^[23]
ΔH_f°		13.8 ^[33]		25.9	
		27.6 ^[11] 29.4 ^[1]		77.2 ^[2]	51.0 ^[2] 52.1 ^[23]
ΔH_f°		21.1 ^[34]		33.4	
		46.4 ^[2] 40.1 ^[2]		78.4 ^[2]	59.7 ^[2] 52.1 ^[23]

Wie die Daten der Tab. 4 zeigen, steigt die Aktivierungsenthalpie der Wasserstoffverschiebung mit zunehmender

Stabilisierung der Diradikale an ($\Delta H^\ddagger = 9.2\text{--}2.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). Dieser Trend wird verständlich, wenn man den gleichlaufenden Anstieg der hypothetischen, zweistufigen Wasserstoffverschiebung durch Dissoziation der entsprechenden C–H-Bindung betrachtet. Der Anstieg der Aktivierungsenthalpie ist offenkundig Ausdruck der steigenden Dissoziationsenthalpie, und die Differenz von Aktivierungsenthalpie und der Reaktionsenthalpie der zweistufigen Reaktion ist die „energy of concert“ der 1,2-Wasserstoffverschiebung, wobei die ähnlichen Werte in den drei aufgeführten Reaktionen Ausdruck der vergleichbaren strukturellen Situation sein dürften.

Vor diesem Hintergrund sollte der Unterschied in den Aktivierungsenthalpien für die Wasserstoffverschiebung der Diradikale **20a** und **26a** Ausdruck der unterschiedlichen Dissoziationsenthalpien dieser Diradikale sein und sollte daher erlauben, Aussagen über die Stabilisierung der jeweiligen Radikale zu machen.

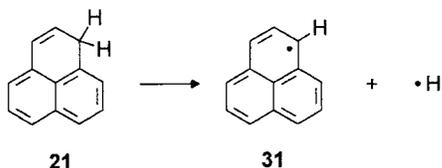
Tab. 5. Vergleich von konzertierter und zweistufiger Wasserstoffverschiebung in den Diradikalen **20a** und **26a**

Product	ΔH^\ddagger	Ausgangs- verbindung	ΔH_R	Dissoziation
	14.8		34.1	 + $\cdot\text{H}$
ΔH_f°	23.2 ^[2]	62.9 ^[2]	44.9 ^[2]	52.1 ^[23]
	6.9		26.2	 + $\cdot\text{H}$
ΔH_f°	53.1 ^[2]	90.2 ^[35]	64.3	52.1 ^[23]

In Tab. 5 wird der Aktivierungsenthalpie der konzertierten Wasserstoffverschiebung der Diradikale **20a** und **26a** jeweils die der zweistufigen Reaktion gegenübergestellt. Für die Wasserstoffverschiebung von **26a** ergibt sich hier eine „energy of concert“ von $34.1 - 14.8 = 19.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Unterstellt man eine gleiche „energy of concert“ für **26a** und **20a**, dann resultiert für das Phenalenyl-Radikal eine Bildungsenthalpie von $\Delta H_f^\circ = 90.2 + 6.9 + 19.3 - 52.1^{[23]} = 64.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, was einer $\text{RSE}_{1,4}^{[2]}$ von $98.2^{[24]} - (64.3 + 52.1^{[23]} - 53.1) = 34.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ entspräche.

4. Bildungsenthalpie des Phenalenyl-Radikals **31**

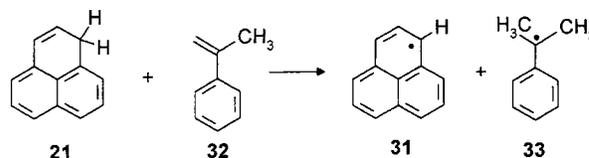
Spätestens seit dem Nachweis von Phenalenyl-Radikalen in fossilen Brennstoffen^[36] ist die hohe Stabilität dieses Radikals, für dessen zugrundeliegende Bindungsdissoziationsenergie (BDE) **21** \rightarrow **31** Werte von $48 - 73 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ abgeschätzt wurden^[37], offenkundig.



Eine erste experimentelle Bestimmung dieser Energie^[38] erfolgte über den in DMSO bestimmten $\text{p}K_a$ -Wert von **21**

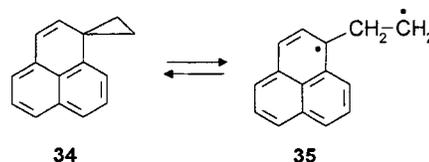
und das im gleichen Lösungsmittel ermittelte Oxidationspotential des zugehörigen Carbanions. Die so bestimmte BDE (DMSO) war um $18 \pm 3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ kleiner als der entsprechende Wert des Fluorens. Ausgehend von einer Gasphasen-BDE des Fluorens von $80 \pm 5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[39] resultiert dann für **21** eine BDE von $80 - 18 = 62 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, während die direkte Umrechnung vom DMSO- auf den Gasphasen-Wert eine BDE von $64 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ergab.

Ein zweiter experimenteller Wert wurde von Rüchardt et al.^[40] aus der Aktivierungsenthalpie der Disproportionierungs-Reaktion **21** + **32** \rightarrow **31** + **33** von $\Delta H^\ddagger = 21.5 \pm 1.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ abgeleitet.



Unter der Annahme, daß die Aktivierungsenthalpie dieser Reaktion bei unterschiedlichen Wasserstoff-Donatoren um die Differenz der jeweiligen BDE differiert, sollten sich Fluoren und Phenalen um $37.2 - 21.5 = 15.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ in der BDE unterscheiden, und unter der Annahme, daß die Aktivierungsenthalpie der Reaktion **21** + **32** \rightarrow **31** + **33** gleich ihrer Reaktionsenthalpie ist, würde ein Wert von $67.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ für die BDE von **21** resultieren.

Der aus der 1,2-Wasserstoffverschiebung von **20a** resultierende Hinweis einer ungewöhnlich niedrigen BDE für **21** steht also im Einklang mit den Angaben der Literatur und hat uns veranlaßt, die hierdurch angezeigte ungewöhnliche RSE von **31** auf unabhängigem Weg abzusichern. Hierzu haben wir versucht, die Reaktionsenthalpie des Gleichgewichts **34** \rightleftharpoons **35** mit Hilfe der Sauerstoff-Abfang-Technik zu bestimmen.

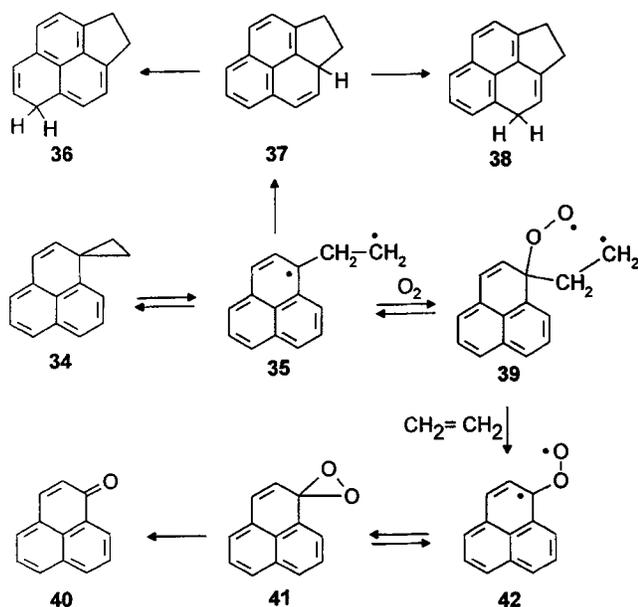


In Lösung sowie in der Gasphase lagert sich **34**^[41] bei Temperaturen von 130°C über **37** in ein Gemisch aus **36** und **38** um. Aus den bei 4 Temperaturen ($120\text{--}152^\circ\text{C}$) in der Gasphase ermittelten Geschwindigkeitskonstanten (s. Tab. 16) ergeben sich die in Tab. 2 aufgeführten Aktivierungsparameter. In Gegenwart von Sauerstoff erfolgt die Abnahme des Substrats deutlich schneller, wobei die Umlagerungsprodukte **36** und **38** bzw. die hieraus mit Sauerstoff gebildeten Folgeprodukte dann nur noch einen geringen Produktanteil ausmachen, der bei sehr hohen Sauerstoffkonzentrationen sogar ganz verschwindet. Das praktisch alleinige Reaktionsprodukt ist jetzt Phenalenon **40**.

Die Bildung von **40** wird verständlich, wenn man die zu erwartende ungewöhnlich hohe Stabilisierungsenergie des Phenalenyl-Radikals berücksichtigt. Die Reaktion von **35** mit Sauerstoff führt zu einem Peroxy-Diradikal **39**, das aus thermodynamischen Gründen in Umkehr seiner Entste-

lung wieder zerfällt. Bei einer BDE von 62–67 kcal · mol⁻¹ für **21**^[39,40] wäre die RSE von **31** 98.2^[24] – 64.5 = 33.7 kcal · mol⁻¹. Um diesen Betrag sollte sich die Energie der C–OO• Bindung von 31 kcal · mol⁻¹^[42] verringern, womit die Sauerstoff-Addition ein entthermer Prozeß wird. Im Diradikal **39** konkurriert jedoch mit der Sauerstoff-Abspaltung die Eliminierung von Ethylen. Die Reaktionsenthalpie für diesen Prozeß ($\Delta H_R = -18.7$ kcal · mol⁻¹^[43]) ist noch weit günstiger als die Abspaltung von Sauerstoff ($\Delta H_R = 31.0 - 33.7 = -2.7$ kcal · mol⁻¹) und macht verständlich, daß der Sauerstoff-Abfang unter Verlust von C₂H₄ erfolgt. Von **42** ist die Bildung des Phenalens **40** über das Dioxiran **41** vorstellbar. Eine überzeugende Stütze für das postulierte Gleichgewicht **42** ⇌ **41** ist die Bildung von Cyclohexen-epoxid, wenn die Reaktion von **34** mit Sauerstoff in Gegenwart von Cyclohexen vorgenommen wird.

Schema 13. Mechanismus der Thermolyse von **34**



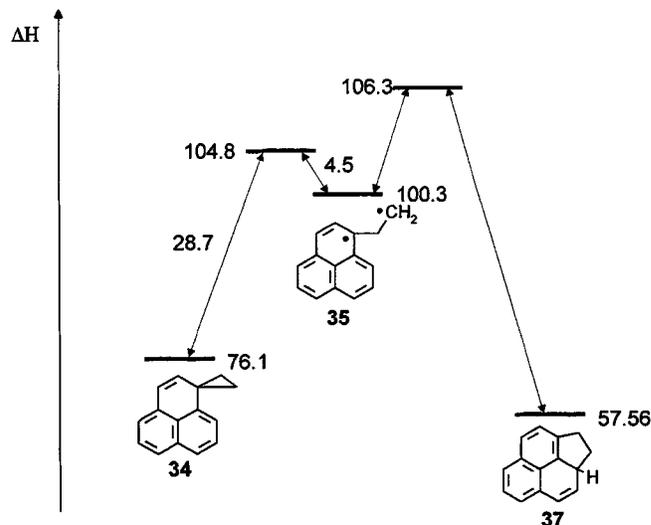
Die kinetische Analyse der Sauerstoff-Abfangreaktion von **35** haben wir in überkritischem CO₂ durchgeführt, da unter diesen Bedingungen extrem hohe Abfänger-Konzentrationen realisiert werden können (200 bar)^[20]. Nach Schema 13 sollte die Reaktion von **34** mit Sauerstoff einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung folgen. Tatsächlich wird jedoch eine gebrochene Ordnung gefunden, bedingt durch eine Reaktion zweiter Ordnung, deren Anteil mit steigender Temperatur und Sauerstoff-Konzentration zunimmt. Unterdrücken läßt sich diese Reaktion, wenn die Thermolyse in Gegenwart von 9–10 mol-% Phenol durchgeführt wird. Der Phenol-Zusatz hat keinen Einfluß auf die Zusammensetzung der Produkte. Seine Wirkung dürfte, wie mehrfach bei Sauerstoff-Abfangreaktionen beobachtet^[20], in dem Abfang der bei der Bildung des Ketons entstandenen reaktiven •OH-Radikale bestehen (HO• + HO–Ph → H₂O + •O–Ph). Die dabei aus Phenol gebildeten, hoch stabilen Phenoxy-Radikale sind ihrerseits nicht mehr in der Lage, mit olefinischen Doppelbindungen zu reagieren.

Die Sauerstoffabhängigkeit der Abnahmegeschwindigkeit von **34** wurde bei vier Temperaturen (81–121 °C) und Sauerstoffdrucken von 0–150 bar verfolgt. Die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung sind in Tab. 17 aufgelistet. Als Abfang aus einem vorgelagerten Gleichgewicht (s. Schema 13) wird die Abnahmegeschwindigkeit durch Gl. (3) beschrieben, wobei $k_{35,37}$ durch die Differenz $k_{34,37} - (k_{34,35} - k_{35,34})$ gegeben ist. Die aus der Temperaturabhängigkeit von $k_{34,35}$ und $k_{35,34}$ resultierenden Aktivierungsparameter sind in Tab. 2 aufgeführt.

$$k_{ab} = k_{34,35} \cdot \left(1 - \frac{k_{35,34}}{k_{35,34} + k_{35,37} + k_s \cdot [O_2]} \right) [s^{-1}] \quad (3)$$

Ausgehend von einem Kraftfeldwert^[2] für die Bildungsenthalpie des Substrates **34** und den zuvor bestimmten Aktivierungsparametern wurde in Abb. 4 das Reaktionsprofil für die Umlagerung **34** → **37** konstruiert, das für das Diradikal **35** eine Bildungsenthalpie $\Delta H_f^\circ = 100.3$ kcal · mol⁻¹ ausweist. Während die individuellen Geschwindigkeitskonstanten $k_{34,35}$ und $k_{35,34}$ im Hinblick auf die geringe Dellentiefe von **35** mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet sind, ist ihre Differenz, die die Reaktionsenthalpie des Gleichgewichtes **34** ⇌ **35** beschreibt, aus der Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffabhängigkeit der Abnahmekurven bei kleinen Sauerstoff-Konzentrationen eindeutig gegeben, womit auch der Wert für die Bildungsenthalpie von **35** eindeutig festgelegt ist.

Abb. 4. Reaktionsprofil [kcal · mol⁻¹] der Thermolyse von **34**

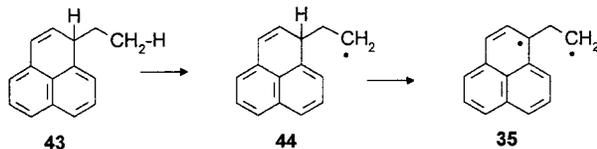


Um aus der Bildungsenthalpie von **35** die RSE des Phenalenyl-Radikals **31** zu berechnen, sind wir von dem Ethylphenalen **43** ausgegangen, das durch zweimalige Wasserstoffabstraktion in das Diradikal **35** überführt wird. Ausgehend von einem Kraftfeldwert^[2] für die Bildungsenthalpie von **43** von $\Delta H_f^\circ = 42.8$ kcal · mol⁻¹ ergibt sich nach Schema 14 für die Dissoziationsenthalpie **44** → **35** ein Wert von 61.1 kcal · mol⁻¹. Bei einem Vergleichswert für die Dissoziation eines nicht stabilisierten tertiären Wasserstoffatoms von 96.1 kcal · mol⁻¹^[24] resultiert damit eine RSE_{1,4} für das Phenalenyl-System von 96.1 – 61.1 = 35.0 kcal ·

mol⁻¹. Damit ist Phenalenyl das elektronisch höchst stabilisierte organische Radikal^[2].

Mit der RSE_{1,4} von 35.0 resultiert für das Phenalenyl-Radikal **31** eine Bildungsenthalpie von 53.1^[2] (ΔH_f° **21**) + (98.2^[24] - 35.0) - 52.1^[23] = 64.2 kcal · mol⁻¹, dem Erwartungswerte des MMEVBH-Kraftfelds^[2] von 66.4 kcal · mol⁻¹ und ein AM1-Wert von 70.1 kcal · mol⁻¹^[44] gegenüberstehen.

Schema 14. Berechnung der RSE [kcal · mol⁻¹] von **35**



$$\Delta H_f^\circ: 42.8 + 100.6^{[24]} - 52.1^{[23]} = 91.3 + 61.1 - 52.1^{[23]} = 100.3$$

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

Experimenteller Teil

1. Kinetische Messungen

Die in den Tabellen 3–13 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung wurden mit der in Lit.^[41] beschriebenen Apparatur und mit der dort angegebenen Technik ermittelt.

Tab. 6. Abnahmegeschwindigkeit von **9** (0.04 mbar) in Gegenwart von 500 mbar Sauerstoff

T [°C]	180.15	190.06	200.37	209.68	220.80	230.76
$k_{ab} \cdot 10^5$ [s ⁻¹]	0.5512	1.3974	3.5852	8.0657	21.089	46.862

Tab. 7. Geschwindigkeitskonstanten $k_{10,9}$ aus der Thermolyse von **9** in Gegenwart von unterschüssigem Sauerstoff

T [°C]	189.81	199.97	205.83	209.83	214.85	219.38	224.11	229.84	234.72
$k_{10,9} \cdot 10^3$ [s ⁻¹]	0.4511	0.7661	0.8645	1.054	1.156	1.359	1.567	1.960	2.500

2. Synthesen

¹H-NMR: Bruker WP-80, Bruker WP-100, Bruker WP-400. – ¹³C-NMR: Bruker WM-400. – GC-MS: Gaschromatograph Hewlett-Packard HP-5890 A Serie II (Säule: HP1, 12.5 m) und Massenspektrometer Hewlett-Packard HP-5979 A Serie MSD. – Analytische GC: Gaschromatograph Hewlett-Packard HP-5890 A Serie II mit Hewlett-Packard HP 3394 Integrator. – Präparative HPLC: Waters Associates Chromatography Pump mit Knauer UV/Vis Photometer ($\lambda = 254$ nm).

2-Methyl-1,3-cyclohexandion wurde in Analogie zu Lit.^[46] dargestellt. In einem Gemisch aus 200 ml Dioxan und 70 ml Wasser werden unter Rühren 22 g Kaliumhydroxid gelöst. Es werden 50 g (0.39 mol) 1,3-Cyclohexandion zugegeben und anschließend 60 g (0.42 mol) Methyljodid zugetropft. Die Lösung wird 7 h unter Rückfluß erhitzt, und es werden weitere 2.2 g Kaliumhydroxid in 20 ml Dioxan und 7 ml Wasser zugefügt sowie 6.0 g (0.042 mol) Methyljodid zugetropft. Die Mischung wird weitere 5 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend ca. 6 h bei 0°C gekühlt. Der Niederschlag wird abfiltriert und dreimal mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Man erhält 29 g (0.23 mol, 54%) Produkt (Schmp. 205–208°C). Eine weitere Reinigung kann durch Kristallisation aus 95proz. Ethanol gewonnen werden. – ¹H-NMR (100 MHz,

Tab. 8. Abnahmegeschwindigkeit von **11** (0.04 mbar) in Gegenwart von NO

NO [mbar]	5.2	12.4	19.8	80.5	159.6	327.0	
T [°C]	235.5	235.5	235.5	235.5	235.5	235.5	
$k_{ab} \cdot 10^4$ [s ⁻¹]	0.3844	0.5724	0.6551	0.8127	0.8528	0.8704	
NO [mbar]	6.6	13.2	38.8	98.8	163.8	333.7	470.3
T [°C]	246.1	246.1	246.1	246.1	246.1	246.1	246.1
$k_{ab} \cdot 10^3$ [s ⁻¹]	0.0790	0.1206	0.1628	0.1855	0.1930	0.1989	0.2039
NO [mbar]	4.9	12.1	24.5	48.1	100.9	161.1	193.6
T [°C]	256.3	256.3	256.3	256.3	256.3	256.3	256.3
$k_{ab} \cdot 10^3$ [s ⁻¹]	0.1083	0.2002	0.2722	0.3340	0.3876	0.4123	0.4120
NO [mbar]	243.4	332.8	365.5	463.1			
T [°C]	256.3	256.3	256.3	256.3			
$k_{ab} \cdot 10^3$ [s ⁻¹]	0.4263	0.4367	0.4325	0.4314			
NO [mbar]	5.5	13.4	24.2	36.3	47.1	73.8	100.7
T [°C]	266.0	266.0	266.0	266.0	266.0	266.0	266.0
$k_{ab} \cdot 10^3$ [s ⁻¹]	0.2023	0.3718	0.4962	0.5839	0.6335	0.7052	0.7568
NO [mbar]	127.5	155.1	201.5	265.6	333.0		
T [°C]	266.0	266.0	266.0	266.0	266.0		
$k_{ab} \cdot 10^3$ [s ⁻¹]	0.7823	0.7928	0.8338	0.8627	0.8767		
NO [mbar]	5.3	9.3	13.4	18.8	24.9	47.4	63.0
T [°C]	276.4	276.4	276.4	276.4	276.4	276.4	276.4
$k_{ab} \cdot 10^3$ [s ⁻¹]	0.2969	0.4705	0.6306	0.7726	0.9116	1.212	1.336
NO [mbar]	74.2	99.5	126.8	153.4	181.9	206.0	256.8
T [°C]	276.4	276.4	276.4	276.4	276.4	276.4	276.4
$k_{ab} \cdot 10^3$ [s ⁻¹]	1.381	1.488	1.569	1.631	1.694	1.729	1.772

Tab. 9. Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung **19a** → **21**

T [°C]	187.01	196.32	206.43	206.43	216.34	226.75
$k_{19a,21} \cdot 10^4$ [s ⁻¹]	0.5546	1.221	2.763	2.729	6.321	13.28

Tab. 10. Geschwindigkeitskonstanten der Racemisierung (+)-**19c** → (-)-**19c**

T [°C]	120.90	130.71	140.13	150.09	160.02	171.18
$k_{19c} \cdot 10^5$ [s ⁻¹]	1.3571	3.6904	9.4035	22.586	52.212	147.27

CDCl₃/[D₆]DMSO): $\delta = 1.5$ (s, 3H), 1.6–2.0 (m, 2H), 2.0–2.4 (m, 4H), 9.0–10.5 (s, 1H).

2-Ethyl-2-methyl-1,3-cyclohexandion wurde in Analogie zu Lit.^[47] dargestellt. Zu einer Lösung von 10 g (79 mmol) 2-Methyl-1,3-cyclohexandion in 120 ml Methanol werden 14.0 g (90 mmol) Ethyljodid gegeben. Unter Rühren werden 33 ml einer 40proz. Lösung von Benzyltrimethylammoniumhydroxid in Methanol (Tritron B) zugetropft, und die Mischung wird 24 h unter Rückfluß erhitzt. Das Methanol wird abdestilliert und der Rückstand mit 40 ml Wasser versetzt. Nicht umgesetzte Ausgangsverbindung wird mit Salzsäure ausgefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat mehrmals mit wenig Chloroform extrahiert. Die organische Phase wird nacheinander mit 5proz. Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen sowie mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Destillation des Lösungsmittels werden 2.7 g (17.5 mmol, 22%) 2-Ethyl-2-methyl-1,3-cyclohexandion durch fraktionierte Destillation im Ölpumpenvakuum mit einer GC-Reinheit von 91% gewonnen. – ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.75$ (t, 3H), 1.18 (s, 3H), 1.8 (q, 2H), 1.8–2.1 (m, 2H), 2.5–2.7 (m, 4H). – MS (70 eV), m/z (%): 154 (51) [M⁺], 111 (80), 69 (84), 55 (89), 42 (100).

4-Brom-2-ethyl-2-methyl-1,3-cyclohexandion wurde in Analogie zu Lit.^[48] dargestellt. Unter Argon werden zu einer Lösung von 3.0

Tab. 11. Abnahme­geschwindigkeit von **19b** (0.0098 mbar) bei 223.3°C in Gegenwart von O₂ und NO

O ₂ [mbar]	0.0	206.6	470.3	727.6	991.4			
T [°C]	223.3	223.3	223.3	223.3	223.3			
k _{ab} • 10 ⁴ [s ⁻¹]	0.0288	0.3185	0.5293	0.6509	0.8061			
NO [mbar]	0.0	184.3	330.1	488.5				
T [°C]	217.84	217.84	217.84	217.84				
k _{ab} • 10 ⁴ [s ⁻¹]	0.0123	0.2641	0.3896	0.5202				
NO [mbar]	0.00	28.36	94.20	190.54	282.84	375.92	494.33	
T [°C]	228.84	228.84	228.84	228.84	228.84	228.84	228.84	
k _{ab} • 10 ⁴ [s ⁻¹]	0.0217	0.1192	0.2952	0.4710	0.6350	0.7857	0.9731	
NO [mbar]	0.00	28.03	88.11	178.64	268.06	376.70	419.78	497.23
T [°C]	238.62	238.62	238.62	238.62	238.62	238.62	238.62	238.62
k _{ab} • 10 ⁴ [s ⁻¹]	0.0482	0.1706	0.4309	0.7373	1.006	1.317	1.438	1.652
NO [mbar]	0.00	69.82	169.78	262.81	347.13	503.51		
T [°C]	248.79	248.79	248.79	248.79	248.79	248.79		
k _{ab} • 10 ⁴ [s ⁻¹]	0.1089	0.5279	1.100	1.582	2.002	2.759		
NO [mbar]	0.00	94.10	210.12	210.40	319.42	326.18	468.90	
T [°C]	258.36	258.36	258.36	258.36	258.36	258.36	258.36	
k _{ab} • 10 ⁴ [s ⁻¹]	0.2344	0.9710	1.941	1.943	2.822	2.876	4.002	
NO [mbar]	0.00	91.26	219.22	220.15	341.98	499.80		
T [°C]	268.64	268.64	268.64	268.64	268.64	268.64		
k _{ab} • 10 ⁴ [s ⁻¹]	0.4892	1.371	2.939	2.951	4.483	6.485		
NO [mbar]	0.00	96.15	202.31	329.42	478.22			
T [°C]	278.46	278.46	278.46	278.46	278.46			
k _{ab} • 10 ⁴ [s ⁻¹]	0.9634	2.093	3.845	6.140	8.963			
NO [mbar]	0.00	93.19	222.58	348.34	497.12			
T [°C]	288.63	288.63	288.63	288.63	288.63			
k _{ab} • 10 ³ [s ⁻¹]	0.2033	0.3340	0.6127	0.9300	1.339			

Tab. 12. Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion **25b** ⇌ **27b**

T [°C]	179.90	190.30	199.42	209.43	220.35	230.36	239.87	249.88
k _{25b, 27b} • 10 ⁵ [s ⁻¹]	1.88	4.70	10.13	22.81	53.70	113.89	222.42	455.22
k _{27b, 25b} • 10 ⁵ [s ⁻¹]	1.11	2.81	6.12	13.97	33.15	70.97	139.58	288.66

Tab. 13. Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung **25a** → **30a**

T [°C]	287.26	299.94	313.92	328.60	342.79
k _{25a, 30a} • 10 ⁴ [s ⁻¹]	0.1958	0.5095	1.293	3.562	8.639

Tab. 14. Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung D₂-**19a** → D₂-**21**

T [°C]	187.16	196.52	206.43	216.34	226.80
k _{2D-19a, 2D-21} • 10 ⁴ [s ⁻¹]	0.2179	0.4988	1.132	2.522	5.541

g (20 mmol) 2-Ethyl-2-methyl-1,3-cyclohexandion in 25 ml wasserfreiem Tetrachlormethan 3.5 g (20 mmol) *N*-Bromsuccinimid (NBS) gegeben. Die Mischung wird solange mit einer 300-W-Ultravitalux-Lampe bestrahlt und unter Rückfluß erhitzt, bis sich das NBS vollständig umgesetzt hat. Das entstandene Succinimid wird abfiltriert und mit heißem Tetrachlormethan gewaschen. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand in 5 ml Diethylether aufgenommen. Nach 2 d bei -78°C erhält man 2.6 g (11.2 mmol, 59%) 4-Brom-2-ethyl-2-methyl-1,3-cyclohexandion als orangefarbener Feststoff. Nach nochmaliger Kristallisation aus Diethylether Schmp. 86°C. – ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 0.75 (t, 3H), 1.36 (s, 3H), 1.82 (q, 2H), 2.1–2.6 (m, 2H), 2.6–2.8 (m, 2H), 4.75 (dd, 1H). – MS (70 eV), *m/z* (%): 232/234 (1) [M⁺], 153 (31), 69 (69), 55 (100).

Tab. 15. Abnahme­geschwindigkeit von **19a** bei der Thermolyse (0.0098 mbar) in Gegenwart von Sauerstoff

O ₂ [mbar]	0.0	483.0	903.1	
T [°C]	174.10	172.01	172.01	
k _{ab} • 10 ⁵ [s ⁻¹]	1.610	2.333	3.282	
O ₂ [mbar]	0.0	990.0		
T [°C]	183.73	183.73		
k _{ab} • 10 ⁵ [s ⁻¹]	3.740	8.248		
O ₂ [mbar]	0.0	508.3	994.5	
T [°C]	203.88	203.88	203.88	
k _{ab} • 10 ⁴ [s ⁻¹]	2.095	3.026	3.811	
O ₂ [mbar]	0.0	535.2	805.1	975.8
T [°C]	216.81	216.81	216.81	216.81
k _{ab} • 10 ⁴ [s ⁻¹]	5.110	7.804	9.136	9.748
O ₂ [mbar]	0.0	973.5		
T [°C]	228.14	227.94		
k _{ab} • 10 ³ [s ⁻¹]	1.317	2.162		

Tab. 16. Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung **34** → **37** in der Gasphase

T [°C]	119.78	131.86	141.39	151.66
k _{34, 37} • 10 ⁴ [s ⁻¹]	0.5369	1.6437	4.0642	10.556

Tab. 17. Abnahme­geschwindigkeit von **34** bei der Thermolyse (0.0098 mbar) in Gegenwart von Sauerstoff

O ₂ [mbar]	19430	28900	51200	85000	85800	86000	153400
T [°C]	81.99	82.90	82.98	81.98	82.00	81.97	81.97
k _{ab} • 10 ⁴ [s ⁻¹]	0.1238	0.1822	0.3152	0.5052	0.5095	0.5106	0.8521
O ₂ [mbar]	8180	11820	17740	32000	51400	76600	
T [°C]	91.37	91.40	91.36	91.37	91.39	94.14	
k _{ab} • 10 ⁵ [s ⁻¹]	0.1248	0.1797	0.2683	0.4779	0.7546	1.412	
O ₂ [mbar]	3600	3590	6990	7010	10030	12010	
T [°C]	121.74	121.75	121.71	121.71	121.74	121.71	
k _{ab} • 10 ⁵ [s ⁻¹]	0.6725	0.6706	1.303	1.307	1.868	2.234	

3-Ethyl-3-methylbicyclo[3.1.0]hexan-2,4-dion (III): Unter Argon und Eiskühlung werden zu einer gerührten Mischung von 3.0 g (13 mmol) 4-Brom-2-ethyl-2-methyl-1,3-cyclohexandion in 40 ml wasserfreiem Dioxan und 12 ml wasserfreiem *tert*-Butylalkohol 1.57 g (14 mmol) Kalium-*tert*-butylat gegeben. Es wird weitere 50 min bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittelgemisch wird abdestilliert und der Rückstand mit 25 ml Wasser versetzt. Es wird mehrmals mit Diethylether extrahiert und die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Destillation des Lösungsmittels und Kurzwegdestillation im Ölpumpenvakuum erhält man 1.0 g (7 mmol, 54%) **III** als farblosen Feststoff. **III** liegt laut analyt. GC als ein *syn*- und *anti*-Isomerengemisch im Verhältnis 2.5:1 vor. – *syn*-**III**: ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 0.75 (t, 3H), 1.1 (s, 3H), 1.4–1.7 (m, 1H), 1.4–1.7 (q, 2H), 1.5–1.8 (m, 1H), 2.4–2.8 (dd, 2H). – MS (70 eV), *m/z* (%): 152 (38) [M⁺], 137 (42), 69 (84), 39 (100). – *anti*-**III**: ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 0.75 (t, 3H), 1.0 (s, 3H), 1.4–1.7 (m, 1H), 1.4–1.7 (q, 2H), 1.5–1.8 (m, 1H), 2.4–2.8 (dd, 2H). – MS (70 eV), *m/z* (%): 152 (28) [M⁺], 137 (29), 69 (70), 39 (100).

3-Ethyl-3-methyl-2,4-bis(methylen)bicyclo[3.1.0]hexan (25b, 27b): Unter Argon werden zu einer Lösung von 1.09 g (9.8 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 30 ml wasserfreiem Diethylether 3.48 g (9.8 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid gegeben, worauf sich die Reaktionsmischung sofort gelb färbt. Nach 1 h wird eine Lö-

sung von 0.57 g (3.8 mmol) **III** in 10 ml wasserfreiem Diethylether zugetropft und die Lösung 10 h bei Raumtemp. gerührt. Die Mischung wird mit 30 ml Wasser hydrolysiert, die organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige Phase mehrmals mit Pentan extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Die Rohlösung wird konzentriert und die *syn*- und *anti*-Isomeren, welche laut analyt. GC im Verhältnis 21:1 vorliegen, durch präp. GC (QF1 20%, 2 m gepackte Säule, 130 °C) getrennt. Als Nebenprodukte entstehen weiterhin *syn*- und *anti*-3-Ethyl-3-methyl-4-methylenbicyclo[3.1.0]hexan-2-on, welche ebenfalls über präp. GC getrennt werden können. – **27b**: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.55 (dt, 1H), 0.73 (t, 3H), 0.95 (dt, 1H), 1.1 (s, 3H), 1.37 (q, 2H), 2.11 (dd, 2H), 4.65 (s, 2H), 5.0 (s, 2H). – ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 9.74, 14.84, 25.20, 30.32, 34.57, 50.20, 104.01, 159.55. – MS (70 eV), *m/z* (%): 148 (2) [M⁺], 133 (5), 119 (100), 91 (99). – **25b**: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.40 (dt, 1H), 0.70 (t, 3H), 1.02 (dt, 1H), 1.02 (s, 3H), 1.50 (q, 2H), 2.10 (dd, 2H), 4.67 (s, 2H), 5.05 (s, 2H). – ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 8.83, 16.49, 26.06, 31.90, 36.95, 103.43, 159.56. – MS (70 eV), *m/z* (%): 148 (3) [M⁺], 133 (6), 119 (100), 91 (95).

3a,9b-Dihydro-3,3-dimethyl-3H-acenaphtho[1,2-c]pyrazol: Zu einer Suspension von 31.5 g (0.142 mol) gelbem Quecksilber(II)-oxid, 53 ml wasserfreiem Diethylether und 2.4 ml einer 3 M Lösung von Kaliumhydroxid in wasserfreiem Methanol werden unter starkem Rühren bei einem Druck von 330 mbar und Wasserbadkühlung langsam 7.9 g (0.11 mol) Acetonhydrazon^[49] getropft. Der Unterdruck wird nach vollendeter Zugabe auf ungefähr 20 mbar gesenkt und das entstandene 2-Diazopropan zusammen mit dem Diethylether mittels Kurzwegdestillation in eine auf –78 °C gekühlte Reaktionsvorlage überführt, welche vorher mit 2.0 g (0.013 mol) Acenaphthylen in wenig wasserfreiem Diethylether gefüllt wurde. Die Mischung wird 10 h bei –15 °C gerührt und innerhalb von 10 h auf Raumtemp. erwärmt. Die Lösungsmittel werden abdestilliert, und der Rückstand wird im Ölpumpenvakuum getrocknet. Der Feststoff wird mit wenig Benzol aufgenommen und über SiO₂ mit *tert*-Butylmethylether/*n*-Hexan (1:3) fraktioniert chromatographiert. Die erste Fraktion enthält nicht umgesetztes Acenaphthylen. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel und Trocknung im Ölpumpenvakuum lassen sich aus der 2. Fraktion 1.58 g (8.16 mmol, 62%) Produkt als farblose Kristalle gewinnen. – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.3–7.8 (m, 6H), 6.60–6.62 (d, 1H), 3.67–3.69 (d, 1H), 1.55 (s, 3H), 1.32 (s, 1H). – ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 23.8, 28.3, 51.0, 88.9, 99.6, 121.5, 122.3, 123.9, 124.9, 127.7, 128.1, 131.6, 136.8, 138.7, 141.6.

1a,7b-Dihydro-1,1-dimethyl-1H-cycloprop[a]acenaphthylen (19b): 1.58 g (8.16 mmol) 3a,9b-Dihydro-3,3-dimethyl-3H-acenaphtho[1,2-c]pyrazol in einem Gemisch aus 150 ml entgastem *n*-Hexan und wenig Dichlormethan werden bei 0 °C unter Argon photolytisiert (Phillips HPK 125 W, Duranglas-Schacht). Da die Reaktionszeit stark abhängig von dem Reinheitsgrad der Ausgangsverbindung und dem Zustand der Lampe ist, wird die Reaktion über die analyt. GC (OV1, 25-m-Kapillarsäule, 150 °C) verfolgt. Die Lösungsmittel werden abdestilliert, der Rückstand wird mit wenig *n*-Hexan aufgenommen und über SiO₂ mit *n*-Hexan fraktioniert chromatographiert. Man erhält 1.13 g (5.82 mmol, 82%) **19b** als hellgelben Feststoff mit einer GC-Reinheit von 96%, welcher mit Acenaphthylen verunreinigt ist. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 7.3–7.6 (m, 6H), 2.8 (s, 2H), 1.3 (s, 3H), 0.4 (s, 3H). – MS (70 eV), *m/z* (%): 194 (9) [M⁺], 179 (100), 152 (12), 89 (7).

1-(Brommethyl)-4-methylnaphthalin wurde nach einem abgewandelten Verfahren von Lock und Scheinder^[50] dargestellt. Zu einer stark gerührten Suspension von 56.0 g Paraformaldehyd in 220 ml

Bromwasserstoffsäure (*d* = 1.78 kg l⁻¹), 96 ml Orthophosphorsäure und 160 ml Essigsäure werden innerhalb 1 h tropfenweise 220 g (1.55 mol) 1-Methylnaphthalin gegeben, und die Lösung wird 1 h bei 100 °C erwärmt. Die angefallenen Salze werden durch Eingabe der Mischung in 2 l Wasser gelöst. Nach Extraktion mit Diethylether, Destillation des Lösungsmittels und mehrmaliger Kristallisation aus Petrolether lassen sich 218 g (0.93 mol) Produkt (Schmp. 80 °C) erhalten, Ausb. 60%. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 2.7 (s, 3H), 5.0 (s, 2H), 7.2–8.3 (m, 6H).

(4-Methyl-1-naphthyl)acetonitril wurde entsprechend der Lit.^[51] dargestellt.

5-Methylacenaphthylen-1(2H)-on wurde analog eines Verfahrens von Bachmann^[52] hergestellt. Zu 500 g Natriumcarbonat in 5 l Wasser werden 100 g (0.555 mol) (4-Methyl-1-naphthyl)acetonitril gegeben, und die Mischung wird solange unter Rückfluß erhitzt, ca. 48 h, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Nach Abkühlung auf Raumtemp. werden unlösliche Rückstände abfiltriert, und die gelöste Säure wird mit ca. 1200 ml konz. Salzsäure ausgefällt. Der Feststoff wird mittels einer Filternutsche abfiltriert und 10 h bei 0.1 Torr und 65 °C getrocknet. Es werden 50 g (0.25 mol, 45%) (4-Methyl-1-naphthyl)essigsäure (Schmp. 183 °C) gewonnen. – ¹H-NMR (80 MHz, [D₆]Aceton): δ = 2.7 (s, 3H), 4.0 (s, 2H), 7.2–8.3 (m, H). – Zu 48.0 g (0.24 mol) (4-Methyl-1-naphthyl)essigsäure in 1200 ml wasserfreiem Diethylether wird langsam tropfenweise eine Lösung von 120 ml (1.65 mol) Thionylchlorid in 150 ml wasserfreiem Diethylether gegeben. Nach Entfernen des Lösungsmittels und des überschüssigen Thionylchlorids und Destillation bei 142 °C und 1.0 Torr werden 10.4 g (0.12 mol, 50%) (4-Methyl-1-naphthyl)acetylchlorid als eine stark lichtbrechende, gelbliche Flüssigkeit gewonnen. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 2.7 (s, 3H), 4.55 (s, 2H), 7.2–8.3 (m, 6H). – Zu einer Suspension von 13 g (0.10 mol) Aluminiumchlorid in 80 ml Dichlormethan wird tropfenweise innerhalb von 2 h eine Lösung von 10 g (0.115 mol) (4-Methyl-1-naphthyl)acetylchlorid in 80 ml Dichlormethan gegeben. Es wird 12 h bei Raumtemp. gerührt, dann die Reaktionsmischung mit Eis/Salzsäure hydrolysiert und mehrfach mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Destillation des Lösungsmittels und Kristallisation aus *n*-Hexan werden 3.0 g (16 mmol, 15%) 5-Methylacenaphthylen-1(2H)-on (Schmp. 95 °C) gewonnen. – ¹H-NMR (80 MHz, [D₆]Aceton): δ = 2.5 (s, 3H), 3.7 (s, 2H), 7.2–8.3 (m, 5H).

1,2-Dihydro-5-methylacenaphthylen-1-ol wurde nach einer modifizierten Methode von Entwistle^[53] dargestellt. Zu einer gerührten Suspension von 0.6 g (15.8 mmol) LiAlH₄ in 75 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wird tropfenweise in 1 h eine Lösung von 3.0 g (16 mmol) 5-Methylacenaphthylen-1(2H)-on in 75 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gegeben. Die Mischung wird 5 h unter Rückfluß gerührt und dann vorsichtig bei 0 °C mit Eis/Wasser hydrolysiert. Durch Zugabe von verd. Salzsäure werden die Salze gelöst, die Lösung wird mit Diethylether mehrfach extrahiert, die organische Phase mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser neutral gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Destillation des Lösungsmittels und Kristallisation aus *n*-Heptan fallen 1.4 g (8 mmol, 50%) 1,2-Dihydro-5-methylacenaphthylen-1-ol als gelbliche Kristalle (Schmp. 141 °C) an.

5-Methylacenaphthylen (I): 1.4 g (8.0 mmol) 1,2-Dihydro-5-methylacenaphthylen-1-ol werden mit 1.5 g wasserfreiem Magnesiumsulfat möglichst fein gemörsert. Dieses Gemenge wird in einer Sublimationsapparatur bei 2 Torr und 90 °C 24 h thermolysiert. Der Feststoff, welcher sich am Sublimationsfinger abgeschieden hat, wird mittels einer kurzen Säule (Füllmaterial SiO₂, Eluat *n*-Hexan/

Diethylether) gereinigt. Es ergeben sich 550 mg (3.3 mmol, 42%) **I** als hellgelbe Kristalle. – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): δ = 2.8 (d, 3H), 7.0 (s, 2H), 7.2–8.0 (m, 5H). – MS (70 eV), m/z (%): 166 (75) [M^+], 165 (100), 115 (4), 51 (3), 39 (3).

3a,9b-Dihydro-3,3,7-trimethyl-3H-acenaphtho[1,2-c]pyrazol und 3a,9b-Dihydro-3,3,6-trimethyl-3H-acenaphtho[1,2-c]pyrazol (II): Zu einer Suspension von 37.3 g (0.172 mol) gelbem Quecksilber-(II)-oxid, 62 ml wasserfreiem Diethylether und 2.79 ml einer 3 M Lösung von Kaliumhydroxid in wasserfreiem Methanol werden unter starkem Rühren bei einem Druck von 330 mbar und Wasserkühlung langsam 9.32 g (0.129 mol) Acetonhydrazon^[49] getropft. Der Unterdruck wird nach vollendeter Zugabe auf ungefähr 20 mbar gesenkt und das entstandene 2-Diazopropan zusammen mit dem Diethylether mittels Kurzwegdestillation in eine auf -78°C gekühlte Reaktionsvorlage überführt, welche vorher mit einer Lösung von 206 mg (1.24 mmol) **I** in wenig wasserfreiem Diethylether gefüllt wurde. Die Mischung wird 10 h bei -15°C gerührt und innerhalb von 10 h auf Raumtemp. erwärmt. Die Lösungsmittel werden abdestilliert, und der Rückstand wird im Ölpumpenvakuum getrocknet. Der Feststoff wird mit wenig Benzol aufgenommen und über SiO_2 (18 g) mit *tert*-Butylmethylether/*n*-Hexan (1:3) fraktioniert chromatographiert. Aus der ersten Fraktion lassen sich 20.6 mg (0.12 mmol) nichtumgesetztes 5-Methylacenaphthylen zurückgewinnen. Nach Destillation der Lösungsmittel und Trocknen im Ölpumpenvakuum lassen sich aus der zweiten Fraktion 0.255 g (1.08 mmol, 87%) Produkt als farblose Kristalle gewinnen. – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.32 (d, 3H), 1.54 (d, 3H), 2.63 (d, 3H), 3.63 and 3.67 (d, 1H), 6.56 und 6.60 (d, 1H), 7.18–7.84 (m, 5H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 17.85, 17.98, 23.80, 23.83, 28.32, 28.38, 50.27, 51.23, 88.87, 88.95, 99.17, 99.82, 121.22, 121.37, 122.16, 127.37, 127.73, 127.85, 128.20, 131.08, 131.88, 132.95, 136.74, 136.87, 138.95, 139.45, 141.89.

1a,7b-Dihydro-1,1,4-trimethyl-1H-cycloprop[ajacenaphthylen (19c): 0.255 g (1.08 mmol) *3a,9b-Dihydro-3,3,7-trimethyl-3H-acenaphtho[1,2-c]pyrazol* und seines Isomeren (**II**) in einem Gemisch aus 100 ml entgastem *n*-Hexan und wenig Dichlormethan werden bei -5°C unter Argon photolysiert (Philips HPK 125 W, Duranglas-Schacht). Da die Reaktionszeit stark von dem Reinheitsgrad der Ausgangsverbindungen und dem Zustand der Lampe abhängt, wird die Reaktion sowohl anhand analytischer Dünnschichtchromatographie (SiO_2 , Laufmittel *tert*-Butylmethylether/*n*-Hexan, 1:3) als auch über die analyt. GC (OV1, 25-m-Kapillarsäule, 150°C) verfolgt. Die Lösungsmittel werden abdestilliert, der Rückstand wird mit wenig *n*-Hexan aufgenommen und über SiO_2 mit *n*-Hexan fraktioniert chromatographiert. Man erhält 0.192 g (0.93 mmol, 86%) **19c** als hellgelben Feststoff mit einer GC-Reinheit von 95%, welcher leicht mit Acenaphthylen/Acenaphthen verunreinigt ist. – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.39 (s, 3H), 1.29 (s, 3H), 2.59 (s, 3H), 2.79 (d, 1H), 2.82 (d, 1H), 7.16–7.62 (m, 5H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 14.74, 17.86, 27.42, 33.41, 37.55, 38.02, 119.77, 120.33, 120.41, 126.94, 127.31, 130.25, 130.45, 139.65, 141.31, 143.78. – MS (70 eV), m/z (%): 208 (7) [M^+], 193 (100), 178 (24), 165 (17), 89 (14). – Das Racemat kann mit Hilfe der präp. HPLC (Säule: CTA, Elutionsmittel Ethanol/Wasser, 96:4, 1.2 ml/min) in die Enantiomeren getrennt werden; es läßt sich aber nur eine Antrennung der Antipoden erzielen, wobei maximal 100 μl einer 5proz. *n*-Hexan-Lösung aufgegeben werden können. Wird die erste Fraktion von der Basislinie bis zur Peakspitze des 1. Enantiomeren und die zweite Fraktion von der Peakspitze des 2.-Enantiomeren bis zur Basislinie genommen, werden sehr gute Enantiomerenreinheiten erzielt; die Mischfraktion beinhaltet ca. 50–60% der aufgegebenen Substanz und kann zurückgewonnen werden. Die HPLC-Fractionen werden mit dem dreifachen Volumen Was-

ser verdünnt, mehrfach mit Pentan extrahiert, die organische Phase wird zweimal mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Destillation des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Isooctan zu einer 10proz. Lösung verdünnt. Mit Hilfe der analyt. GC [Säule: Hexakis(2,3,6-tri-*O*-methyl)- α -cyclodextrin/Poly-siloxan, 50-m-Kapillarsäule, 105°C , 1.9 bar H_2] kann die Enantiomerenreinheit des ersten Enantiomeren zu 95% ee und die des zweiten Enantiomeren zu 86% ee bestimmt werden. – Für die Racemisierungskinetik werden 20 μl der mit Argon entgastem 0.1proz. Isoctanlösung in Schmelzpunkttröhrchen injiziert und diese bei -78°C abgeschmolzen. Die Analyse der Thermolyselösungen erfolgt wiederum mittels der obengenannten analyt. GC-Bedingungen. Aufgrund der höheren Enantiomerenreinheit wurde nur das erste Enantiomer vermessen.

Thermolyseprodukte 36, 38: Zur Identifizierung dieser Produkte wurden 10 mg **34** in 400 μl Deuteriobenzol gelöst, die Lösung sorgfältig entgast und 4.5 h bei 130°C erwärmt. Die Reaktionsprodukte **36** und **38** wurden durch HPLC [Kromasil ODS 250 \times 4.6 mm, Methanol/Wasser (81:19)] voneinander getrennt und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identifiziert.

38: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$): δ = 2.61 (m, 2H), 2.86 (t, 2H), 3.86 (s, 2H), 5.39 (m, 1H), 7.04 (m, 1H), 7.13 (d, 1H), 7.24 (q, 1H), 7.43 (q, 1H), 7.43 (d, 1H), 7.49 (q, 1H).

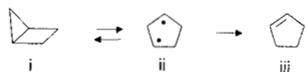
36: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$): δ = 3.00 (s, 2H), 3.01 (s, 2H), 3.77 (m, 2H), 5.75 (m, 1H), 6.59 (m, 1H), 6.88 (d, 1H), 6.95 (d, 1H), 7.01 (m, 1H), 7.07 (d, 1H).

- [1] W. R. Roth, O. Adamczak, R. Breuckmann, H.-W. Lennartz, R. Boese, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2499–2521.
- [2] W. R. Roth, V. Staemmler, M. Neumann, C. Schmuck, *Liebigs Ann.* **1995**, 1061–1118.
- [3] C. W. Montgomery, Dissertation, Iowa State University, Ames, Iowa, **1990**.
- [4] Der Wert ergibt sich aus der Bildungsenthalpie des Benzocyclobutens $\Delta H_f^\circ = 74.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (W. R. Roth, M. Biermann, H. Dekker, R. Jochems, C. Mosselman, W. Hermann, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3892–3903) und seiner Reaktionsenthalpie mit dem *o*-Chinodimethan **7** von $11.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (W. R. Roth, T. Ebrecht, A. Beitat, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1357–1358).
- [5] Diese Untersuchung ist der Dissertation von B. Stevermann, Universität Bochum, **1988**, entnommen.
- [6] W. R. Roth, T. Schaffers, M. Heiber, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 739–749.
- [7] W. R. Roth, H.-W. Lennartz, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1806–1817.
- [8] W. R. Roth, V. Rekowski, S. Börner, M. Quast, *Liebigs Ann.* **1996**, 409–430.
- [9] W. R. Roth, M. Biermann, H. Dekker, R. Jochems, C. Mosselman, W. Hermann, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3892–3903.
- [10] J. D. Cox, G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London, **1970**.
- [11] W. R. Roth, H. Hopf, A. de Meijere, F. Hunold, S. Börner, M. Neumann, T. Wasser, J. Szurowski, C. Mlynek, *Liebigs Ann.* **1996**, vorstehend.
- [12] M. N. Burnett, R. Boothe, E. Clark, M. Gisin, H. M. Hassaneen, R. M. Pagni, G. Persy, R. J. Smith, J. Wirtz, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2527–2538, und hier zitierte Literatur.
- [13] E. Hasler, E. Gassmann, J. Wirtz, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 777–788.
- [14] W. R. Roth, K. Enderer, *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, *730*, 82–90.
- [15] Diese Messungen wurden der Dissertation T. Schaffer, Universität Bochum, **1992**, entnommen.
- [16] J. A. Nelder, R. Mead, *Comput. J.* **1965**, *7*, 308–313.
- [17] M. Menzinger, R. L. Wolfgang, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 446–452; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 438–444.
- [18] W. R. Roth, F. Bauer, R. Breuckmann, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2041–2046.
- [19] T. Yu, M. C. Lin, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2105–2109.
- [20] W. R. Roth, F. Hunold, M. Neumann, F. Bauer, *Liebigs Ann.* **1996**, 1679–1690.
- [21] H. E. van der Berg, A. B. Callear, *Trans. Farad. Soc.* **1971**, *67*, 2017–2024; P. J. Carmichael, B. J. Gowenlock, C. A. F. John-

son, *Int. J. Chem. Kin.* **1972**, *4*, 339–343; L. Blatt, T. T. Milene, *ibid.* **1973**, *5*, 1067–1069; K. Y. Choo, G. D. Mendenhall, D. M. Golden, S. W. Benson, *ibid.* **1974**, *6*, 813–828; M. J. Pilling, J. A. Robertson, G. J. Rodgers, *ibid.* **1976**, *8*, 883–896; T. Wolff, H. G. Wagner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 678–686; Y. R. Luo, P. D. Pacey, *Can. J. Chem.* **1993**, *71*, 572–577.

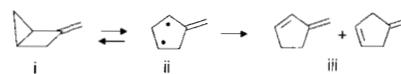
- [22] Beitrag der sterischen Energie.
- [23] S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, 2nd ed., J. Wiley & Sons, New York, **1976**.
- [24] J. A. Seetula, J. J. Russell, D. Gutman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1347–1353; D. Gutman, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 375–380.
- [25] Diese Untersuchung wurde der Diplom-Arbeit von C. Brennecke, Universität Bochum, **1990**, entnommen.
- [26] W. R. Roth, U. Kowalczyk, G. Maier, H. P. Reisenauer, R. Sustmann, W. Müller, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1330–1331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1285–1286, und dort zitierte Literatur.
- [27] W. R. Roth, B. Scholz, R. Breuckmann, K. Jelich, H.-W. Lenartz, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1934–1946.
- [28] W. R. Roth, M. Winzer, M. Korell, H. Wild, *Liebigs Ann.* **1995**, 897–919, unter Benutzung eines Kraftfeld-Wertes für die Bildungsenthalpie von 2,6-Bis(methylen)bicyclo[3.2.0]hexan von $71.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- [29] J.-F. Muller, D. Muller, H. J. Dewey, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1629–1630.
- [30] Diese Ergebnisse wurden der Diplom-Arbeit von D. Bunse, Universität Bochum, **1996**, entnommen.
- [31] Berechnet aus der Differenz der Aktivierungsenthalpien der Umlagerung $19a \rightarrow 21$ und $20a \rightarrow 21$ von $35.8 - 6.9 = 28.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ und der Aktivierungsenthalpie der Inversion von D- $19a$ von $34.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Der Wert von $5.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ist der der Triplett-Delle des Diradikals $20b$ von $4.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ vergleichbar.

[32] Berechnet aus:



$$\Delta H^\ddagger(i,iii) = 44.6^{[54]} - (\Delta H^\ddagger(i,ii) = 37.7^{[55]} - \Delta H^\ddagger(ii,i) = 2.3^{[56]}).$$

[33] Berechnet aus:



$$\Delta H^\ddagger(i,iii) = 34.9^{[57]} - (\Delta H^\ddagger(i,ii) = 23.0^{[57]} - \Delta H^\ddagger(ii,i) = 1.9^{[57]}).$$

- [34] W. Schwan, Dissertation, Bochum, **1992**.
- [35] $\Delta H_f^\circ(19a) 61.4^{[2]} + E_a(19a, 21) 36.7 - E_a(20a, 21) 7.9 = 90.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- [36] K. W. Bartz, F. C. Stehling, *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 1076–1077.
- [37] S. E. Stein, *Chemistry of Coal Conversion* (Ed.: R. H. Schlosberg), Plenum Press, New York, **1985**, S. 17.
- [38] M. J. Bausch, G. Gostowski, G. Jirka, D. Selmarten, G. Winter, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5805–5806.
- [39] T. B. Mattahon, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3399–3406.
- [40] M. Gerst, C. Rüdhardt, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1039–1045.
- [41] M. A. Hempenius, J. Lugtenburg, J. Cornelisse, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1990**, *109*, 403–409.
- [42] I. R. Slagle, D. Gutman, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5342–5347; I. R. Slagle, E. Ratajczak, D. Gutman, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 402–407.
- [43] BDE: $C-CC = 80 - 65 = 15 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; RSE (31) $\approx 33.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_R = 15 - 33.7 = 18.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- [44] Wir danken Herrn Prof. M. Feigel, Bochum, für die Berechnung dieses Wertes.
- [45] W. Grimme, L. Schumachers, W. R. Roth, R. Breuckmann, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3197–3208.
- [46] H. Stetter, W. Dierichs, *Chem. Ber.* **1952**, *85*, 61–72.
- [47] K. Mori, M. Fujiwhara, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 343–354.
- [48] H. Stetter, H. J. Sandhagen, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2837–2841.
- [49] G. Swift, W. D. Emmons, *Org. Synth.* **1988**, Coll. Vol. 6, 392; A. C. Day, M. C. Whiting, *ibid.* **1988**, Coll. Vol. 6, 10.
- [50] G. Lock, T. Schneider, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 1770–1774.
- [51] P. Belliard, E. Marechal, *Bull. Soc. Chim.* **1972**, 4255–4274.
- [52] W. E. Bachmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 2598–2600.
- [53] I. D. Enwistle, T. A. W. Johnstone, *J. Chem. Soc. (C)* **1968**, 1818–1822.
- [54] C. Steel, R. Zand, P. Hurwitz, S. G. Cohn, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 679–684.
- [55] J. P. Chesick, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3250–3253.
- [56] S. L. Buchwalter, G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4688–4694.
- [57] W. R. Roth, F. Bauer, K. Braun, R. Offerhaus, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1092–1094; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1056; W. R. Roth, F. Bauer, R. Breuckmann, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2041–2046.

[96214]