

1.5-WASSERSTOFF-VERSCHIEBUNG IM CYCLOPENTADIEN
UND INDEN

Wolfgang R. Roth

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

(Received 9 March 1964)

Mironov, Sobolev und Elizarova (1) berichteten kürzlich über die thermische Isomerisierung substituierter Cyclopentadiene und machten eine 1.5-Wasserstoff-Verschiebung für diese Reaktionen wahrscheinlich. Wir haben die Kinetik und den Mechanismus der Isomerisierung für den Grundkörper untersucht.

5-H-Perdeutero-cyclopentadien (1) erlaubt, die Art der Wasserstoff-Verschiebung wie deren Geschwindigkeit zu verfolgen und wurde aus Perdeutero-cyclopentadienyl-Natrium (2) und Dimethylanilinhydrochlorid hergestellt. Das NMR-Spektrum des Ausgangsmaterials zeigte zwei durch Restwasserstoff verursachte intensitätsgleiche Singulets bei 3.32 bzw. 3.47 τ und ein durch D-5, H-5-Kopplung als 1:1:1 Triplett erscheinendes Signal bei 7.08 τ in einem Intensitätsverhältnis von 6:6:88. Bei Temperaturen um 50° C setzte eine Wanderung des Wasserstoffs ein; anfänglich nahm im NMR-Spektrum nur die relative Intensität des bei höherer Feldstärke absorbierenden Vinylwasserstoffs auf Kosten des Allylwasserstoffs zu; später vergrößerte sich auch die relative Intensität des Vinylwasserstoff-Signals bei 3.32 τ , bis bei Intensitätsgleichheit der drei Absorptionssignale ein stationärer Zustand mit einer statistischen Verteilung des Wasserstoffs erreicht war.

Eine eindeutige Zuordnung der beiden Vinylsignale und damit der beobachteten Wasserstoff-Verschiebung war durch das Dien-Addukt von partiell-isomerisiertem I mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester möglich. Im NMR-Spektrum des Addukts zeigten die Vinylprotonen (3.10 τ) und die Allylprotonen (6.13 τ) ein Intensitätsverhältnis, das dem der beiden Vinylsignale im Cyclopentadien entsprach. Wie zu erwarten, absorbieren die Vinylwasserstoffe H-1 und H-4 des Cyclopentadiens bei höherer Feldstärke, und die Wasserstoff-Isomerisierung erfolgte über fortlaufende 1,5-Verschiebungen, deren intramolekularer Charakter durch massenspektroskopische Analyse^{+) von Ausgangs- und Umlagerungsprodukt sichergestellt wurde. Da mit vergleichbarer Wahrscheinlichkeit in I ein Deuterium- oder ein Wasserstoff-Atom wandern kann, sollte eine intermolekulare Umlagerung zu einer Massendisproportionierung führen; aus dem Fehlen einer Massenänderung darf mit Sicherheit auf einen intramolekularen Mechanismus geschlossen werden.}

Die Geschwindigkeit der Umlagerung wurde im Temperaturbereich von 45-65°C in der Gasphase wie in Lösung (Tetrachlorkohlenstoff, Aceton) verfolgt. Die Reaktion ist bei 50°C erster Ordnung, wird nur unwesentlich durch die Oberfläche des Reaktionsgefäßes beeinflusst und läßt sich durch die Arrhenius-Gleichung

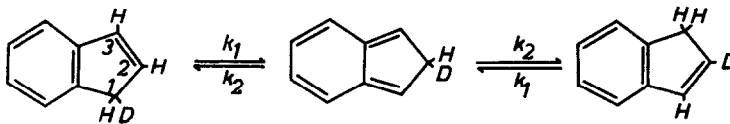
$$k = 1.3 \times 10^{12} \exp [(-24.3 \pm 0.5) \text{ kcal/RT}] \text{ sec}^{-1}$$

für die Umlagerung in Tetrachlorkohlenstoff (3) ausdrücken. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde nach dem von F. A. Matsen und J. L. Franklin (4) entwickelten Ansatz für gekoppelte Reaktionen erster Ordnung ermittelt.

+)Für die Durchführung der Analysen sind wir Herrn Dr. D. Henneberg, M. P. I. für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr, zu Dank verpflichtet.

Um den Einfluß geometrischer Faktoren auf die Geschwindigkeit der Umlagerung kennen zu lernen, wäre die Aktivierungs-Energie der nicht beobachteten 1.3-Wasserstoff-Verschiebung von Interesse. Inden bietet die Voraussetzung zur Ermittlung dieser Größe, da hier eine 1.5-Wasserstoff-Verschiebung durch den Übergang zu einem nichtaromatischen System erschwert ist, während eine 1.3-Verschiebung zum Inden zurückführt.

1-Deutero-inden, aus Indenyl-Lithium und Deuteriumoxyd zugänglich, zeigt im NMR-Spektrum neben den vier aromatischen Protonen drei intensitätsgleiche Signale: zwei doppelte Dubletts bei 3.18 bzw. 3.51 τ und ein Multipllett bei 6.72 τ . Beim Erhitzen in der Gasphase beginnt oberhalb 200° C eine Reorientierung des Deuteriums, die sich aber nicht auf eine Verteilung zwischen den Benzylpositionen beschränkt, sondern sich statistisch über alle nicht aromatischen Protonen erstreckt. Im NMR-Spektrum gehen die anfänglich intensitätsgleichen Signale bei 3.18, 3.51 und 6.72 τ in ein Verhältnis von 1:1:2 über. Eine 1.3-Wasserstoff-Verschiebung findet also bei Temperaturen unter 200° C nicht statt. Die beobachtete Reaktion deutet auf eine 1.5-Verschiebung zum Isoinden, das durch eine weitere 1.5-Verschiebung Inden zurückbildet und so zu einer Neuverteilung des Deuteriums führt.



Der intramolekulare Charakter der Umlagerung ergibt sich aus der massenspektroskopischen Analyse von Ausgangs- und Umlagerungsprodukt, die keine Massendisproportionierung erkennen läßt⁺⁾ .

Die Art der Umlagerung wie ihre Geschwindigkeit wurde durch Isomerisierung von 1.1.3-Trideutero-inden untersucht, das aus Inden und Deuteriumoxyd bei 280° C an einem Al₂O₃-Kontakt hergestellt wurde. Erhitzen in der Gasphase auf 220° C führt, wie die NMR-Analyse zeigt, anfänglich praktisch nur zu einer Erhöhung der Wasserstoffkonzentration in der Allylposition auf Kosten des Vinylwasserstoffs H-2; im weiteren Verlauf der Reaktion erhöht sich allmählich dann auch die relative Intensität des Vinylwasserstoffs H-3, bis die statistische Verteilung erreicht ist. Diesem Verhalten wird die Annahme eines intermediär gebildeten Isoindens bestens gerecht.

Die Geschwindigkeit der Umlagerung läßt sich bei der begründeten Annahme $k_2 \gg k_1$ als das Ergebnis gekoppelter Reaktionen erster Ordnung (5) interpretieren (4) und wird nicht nennenswert durch die Oberfläche des Reaktionsgefäßes beeinflusst. Bei 220° C ist die Geschwindigkeitskonstante $k_1 = 7.57 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$.

Das Vorliegen eines Gleichgewichts von Inden und Isoinden war von Alder (6) aufgrund der Bildung eines vom Isoinden sich ableitenden Dien-Adduktes beim Erhitzen von Inden und Maleinsäureanhydrid auf 250° C, postuliert worden (7).

Macht man die vereinfachende Annahme, daß die Aktivierungsenergie der hypothetischen 1.3-Wasserstoff-Verschiebung im Inden und Cyclopentadien von gleicher Größenordnung sind, dann ergibt sich als Energiedifferenz zwischen 1.3- und 1.5-Wasserstoff-Verschiebung ein Mindestwert (9) von $\Delta\Delta F^* = 11.5 \text{ kcal/Mol}$.

Die niedrige Aktivierungs-Energie der Cyclopentadien Isomerisierung (10) hebt diese Reaktion von den kürzlich beschriebenen Dienyl- und Homodienyl-1.5-Wasserstoff-Verschiebungen höhergliedriger Ringe ab (11), die Temperaturen von über 150° C erfordern. Ob der Grund dieser Sonderstellung in der günstigeren Geometrie des Übergangszustands oder der Natur des Cyclopentadiens als quasi "protoniertem Aromaten" zu suchen ist, bleibt zu ermitteln.

- (1) V. A. Mironov, E. V. Sobolev und A. N. Elizarova, Tetrahedron 19, 1939 (1963).
- (2) W. v. E. Doering und W. Grimme, unveröffentlicht.
- (3) Bei 50° C ist die Reaktionsgeschwindigkeit in der Gasphase um 0.32 mal kleiner, in Aceton um 1.2 mal größer.
- (4) J. Amer. chem. Soc. 72, 3337 (1950).
- (5) Die berechnete Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung war in einer Serie von 7 Versuchen bei Umlagerungen zwischen 35 % und 80 % konstant mit max. Abweichungen von $\pm 5\%$.
- (6) K. Alder, F. Pascher u. H. Voigt, Chem. Ber. 75, 1501 (1942).
- (7) Eine andere Interpretation diskutieren J. A. Berson und J. W. Patton (8).
- (8) J. Amer. chem. Soc. 84, 3406 (1962).
- (9) Ermittelt aus den Reaktionsgeschwindigkeiten der Cyclopentadien- und Inden-Isomerisierung bei 220° C unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Symmetrie.
- (10) Der Wert von 24.3 \pm 0.5 kcal/Mol ist bei Vergleichen um den Isotopeneffekt und den Symmetriefaktor zu korrigieren.
- (11) A. P. ter Borg, H. Kloosterziel und N. Van Meurs, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 359; D. S. Glass, J. Zirner und S. Winstein, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 276; W. R. Roth, Liebigs Ann. Chem. 671, 10, 25 (1964).