

DIE VALENZTAUTOMERIE DES 1.2-DIPHENYL-  
BENZOCYCLOBUTENS

Rolf Huisgen und Helmut Seidl

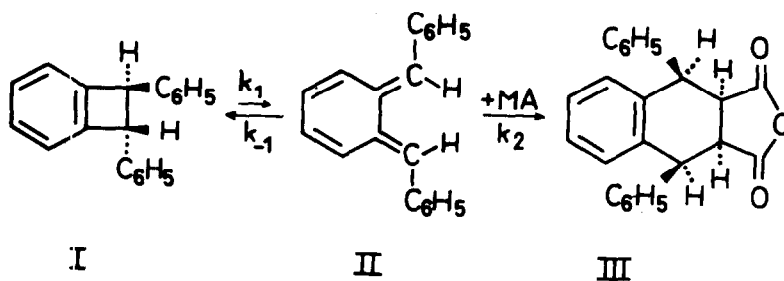
Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received 30 September 1964)

SCHÖNE Arbeiten von M.P.Cava, F.R.Jensen, C.D.Nenitzescu u.a. haben mit der engen Wechselbeziehung des Benzocyclobutens und seiner Derivate mit o-Chinodimethanen bekannt gemacht. Jedoch wurde eine echte Valenztautomerie bislang in keinem Fall nachgewiesen.

Die Vereinigung des trans-1.2-Diphenyl-benzocyclobutens (I) mit Maleinanhydrid bot Jensen und Coleman (1) Gelegenheit, die mechanistischen Möglichkeiten aufzuzeigen: Entweder tritt das im Gleichgewicht befindliche Diphenyl-o-chinodimethan (II) mit dem Dienophil nach Diels-Alder zusammen oder die Öffnung der 1.2-Bindung des Benzocyclobutens findet in einer Vierzentren-Reaktion mit Maleinanhydrid statt.

Wir haben die Kinetik der Diels-Alder-Addition des trans-1.2-Diphenyl-benzocyclobutens I (2) mit Überschuß an Dienophilen dilatometrisch verfolgt und die Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung ( $k_d$ ) gemessen. Trägt man die  $k_d$ -Werte für steigende Konzentration an Maleinanhydrid, in Toluol bei 50° ermittelt, gegen die Dienophil-Konzentration D



auf, gelangt man zu einer Kurve, die für hohes (D) einem Plateauwert zustrebt. Dies beweist, daß nicht allein die bimolekulare Diels-Alder-Reaktion ( $k_2$ ), sondern auch die vorgelagerte Valenztautomerisierung den  $k_d$ -Wert mitbestimmt.

Die Anwendung des Bodenstein-Theorems mit II als in geringer Konzentration auftretender Zwischenstufe führt zu

$$\frac{d(\text{III})}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_2 (\text{I})(\text{D})}{k_{-1} + k_2 (\text{D})}; \quad k_d = \frac{k_1 \cdot k_2 (\text{D})}{k_{-1} + k_2 (\text{D})}$$

Etwas umgeformt, erscheint  $k_d$  als lineare Funktion von  $k_d/(\text{D})$ :

$$k_d = k_1 - \frac{k_{-1}}{k_2} \cdot \frac{k_d}{(\text{D})}$$

Tatsächlich bestimmen die gemessenen  $k_d$  bei dieser Art der Auftragung eine Gerade. Auch die für zunehmende Überschußkonzentrationen an Fumarsäure-dinitril erhaltenen  $k_d$ -Werte liegen auf einer Geraden, deren größere Steigung dem kleineren  $k_2$ -Wert des weniger aktiven Dienophils entspringt. Mit dem hochaktiven Tetracyanäthylen als Dienophil dagegen gelangt man schon bei 0.18 Mol/Ltr. zum Plateauwert von  $k_d$ , der sich bei Steigerung von (D) nicht mehr erhöht; hier wird also der

Extremfall  $k_d = k_1$  erreicht, bei dem allein die Valenzisomerisierung des Diphenyl-benzocyclobutens die dilatometrische Geschwindigkeitskonstante bestimmt.

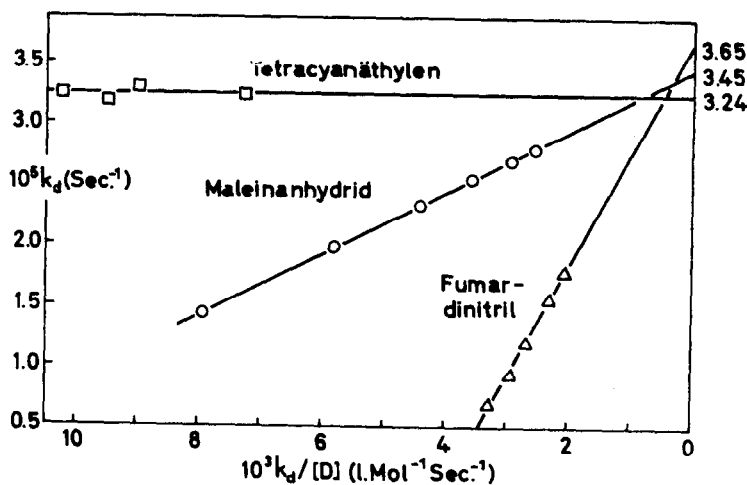


Fig. Dilatometrische Geschwindigkeitskonstanten für die Diels-Alder-Additionen des trans-1.2-Diphenyl-benzocyclobutens an überschüssige Dienophile in Toluol bei 50°

Damit ist bewiesen, daß der Diels-Alder-Addition ein Gleichgewicht mit Hin- und Rückreaktion erster Ordnung vorgelegt ist. Die auf sehr große (D) extrapolierten  $k_d$ -Werte der Fig. entsprechen  $k_1$ ; die Übereinstimmung der  $k_1$ -Werte innerhalb der Fehlergrenze zeigt die Unabhängigkeit des  $k_1$  von der Natur des Dienophils. Mit der gleichen Methode gelang jüngst der Nachweis des Bicyclo[4.2.0]octa-2.4.7-triens im thermischen Gleichgewicht mit Cyclooctatetraen (3).

Die farblose Lösung von I in Xylol nimmt in der Siede-

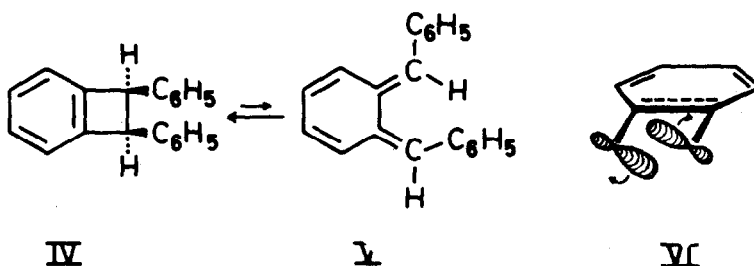
hitze eine gelbe Farbe an, um in der Kälte wieder zu verblasen. Diese reversible Thermochromie schreiben wir der mit steigender Temperatur zunehmenden Gleichgewichtskonzentration am Chinodimethan II zu. Die letztere hoffen wir durch Vergleich mit geeigneten Modellverbindungen zu ermitteln.

Eine entsprechende kinetische Untersuchung der Diels-Alder-Additionen des cis-1.2-Diphenyl-benzocyclobutens (2) bestätigt auch hier die vorgelagerte Valenztautomerie. Der  $k_1$ -Wert der Ringöffnung ist beim cis-Isomeren IV in Äthylacetat bei 50° um den Faktor 70 kleiner als bei der trans-Form. Die Reaktion mit Tetracyanäthylen in Äthylacetat bei verschiedenen Temperaturen macht die Eyring-Parameter der Valenzisomerisierung ( $k_1$ ) zugänglich (für cis-Isomeres vorläufige Werte):

	$10^5 k_1 (\text{Sec}^{-1})$ bei 50°	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/Mol)	$\Delta S^\ddagger$ (e.u.)
<u>trans</u> -Isomeres (I)	260	20.6	-7
<u>cis</u> -Isomeres	3.70	25.2	0

Die Beobachtung von Carpino (2), daß sich das cis-Isomere in siedendem  $\text{CCl}_4$  in die trans-Verbindung umlagert, ließ identische Diels-Alder-Addukte erwarten. Überraschenderweise ist dies nicht der Fall; bei den diastereomeren Addukten - in Ausbeuten von 95-100% isoliert - ist nicht einmal eine wechselseitige Verunreinigung nachweisbar. Die Diels-Alder-Reaktion der cis-trans-isomeren o-Chinodimethane mit Maleinanhydrid oder Tetracyanäthylen ist somit rascher als die Stereoisomerisierung.

Das NMR-Spektrum des Maleinanhydrid-Addukts III beweist das Vorliegen einer Symmetrieebene. Das trans-1.2-Diphenyl-benzocyclobuten (I) muß also das trans, trans-Diphenyl-o-chinodimethan (II) liefern. Das kompliziertere Splitting im NMR-Spektrum des Maleinanhydrid-Addukts aus IV zeigt die mangelnde Symmetrie und überzeugt vom Auftreten des trans, cis-Diphenyl-o-chinodimethans (V) als Vorstufe. In der geringeren konjugativen Beteiligung der Phenylreste am Übergangszustand der Valenzisomerisierung von IV, verglichen mit I, liegt wohl die Ursache des kleineren  $k_1$ -Wertes.



Bei der Öffnung des viergliedrigen Ringes wird eine  $\sigma$ - in eine  $\pi$ -Bindung umgewandelt. Der sterische Ablauf ist der gleiche, wie er beim Übergang des Cyclobuten-cis-3.4-dicarbonsäureesters in cis-trans-Muconsäureester (4) oder bei der Thermolyse des cis- und trans-1.2.3.4-Tetramethyl-cyclobutens (5) beobachtet wurde. Die Stereoelektronik ist durch einen asymmetrischen Übergangszustand gekennzeichnet; die Orbitale in VI deuten dies unter Weglassen der übrigen, vom Hybridisierungswechsel betroffenen Bindungen am C-1 und C-2 an.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die freundliche Förderung des Arbeitsvorhabens; Herrn Dr. A. A. Bothner-By, Pittsburgh (USA), sind wir für die NMR-Spektren betreffende Ratschläge zu Dank verpflichtet.

## LITERATUR

1. F. R. Jensen und W. E. Coleman, J. Amer. chem. Soc. 80, 6149 (1958).
2. L. A. Carpino, J. Amer. chem. Soc. 84, 2196 (1962).
3. R. Huisgen und F. Mietzsch, Angew. Chem. 76, 36 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 83 (1964).
4. E. Vogel, Liebigs Ann. Chem. 615, 14 (1958).
5. R. Criegee und K. Noll, Liebigs Ann. Chem. 627, 1 (1959).