

EIN BEITRAG ZUR STEREOCHEMIE DER VALENZISOMERISIERUNG
VON TRIENEN MIT ZENTRALER CIS-DOPPELBINDUNG
ZU CYCLOHEXA-1.3-DIENEN

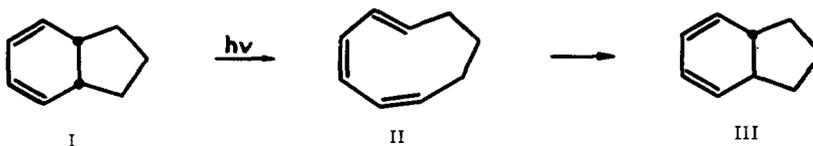
E. Vogel, W. Grimme und E. Dinne'

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

(Received 22 December 1964)

IN dem valenzisomeren System Cyclonona-1.3.5-trien — Bicyclo[4.3.0]nona-2.4-dien stehen die stereochemischen Beziehungen zwischen mono- und bicyclischen Isomeren nicht a priori fest. Molekülmodelle lassen nicht nur die Existenz von cis-cis-cis-Cyclonona-1.3.5-trien sondern auch von einem trans-cis-cis- und selbst einem trans-cis-trans-Isomeren voraussehen; diesen Trienen entsprechen die beiden bekannten cis- und trans-Bicyclo[4.3.0]nona-2.4-diene.

Nach Alder¹⁾ befindet sich trans-Bicyclo[4.3.0]nona-2.4-dien (III) im thermischen Gleichgewicht mit geringen Mengen eines Isomeren, in dem das trans-cis-cis-Cyclonona-1.3.5-trien (II) vermutet wurde. Wie eine Überprüfung dieser Arbeit ergab, handelt es sich bei dem vermeintlichen Neunring-Trien um das aus einer Wasserstoffverschiebung hervorgegangene Bicyclo[4.3.0]nona-1.3-dien, in das III nach längerem Erhitzen vollständig umgewandelt wird. Zu einem Cyclonona-1.3.5-trien gelangt man jedoch, wenn cis-Bicyclo[4.3.0]nona-2.4-dien (I) in methanolischer Lösung bei -20° mit ultraviolettem Licht²⁾



bestrahlt wird³⁾. Der über einen AgNO_3 -Komplex (1:1) gereinigte Kohlen-

wasserstoff liefert bei der katalytischen Hydrierung unterhalb 0° reines Cyclononan; er ist charakterisiert durch folgende spektrale Daten: UV-Maximum bei 290 m μ ($\epsilon = 2050$); IR-Banden bei 1645, 1621 und 1598 cm^{-1} (C=C-Streckschwingungen); bei 975, 960 und 940 cm^{-1} (Bereich der nichtebenen C-H-Deformationsschwingung der trans-Doppelbindung) und bei 670 cm^{-1} (C-H-Deformationsschwingung der cis-Doppelbindung)⁴⁾; NMR-Spektrum in CCl_4 : je ein Multipllett für 6 olefinische und für 6 aliphatische Protonen bei 3.8-5.3 bzw. 7.4-9.4 τ .

Das durch diese Befunde als ein Cyclonona-1.3.5-trien ausgewiesene Bestrahlungsprodukt unterliegt bereits bei Zimmertemperatur einer nichtkatalysierten Isomerisierung zu reinem trans-Bicyclo[4.3.0]nona-2.4-dien (III) (Gehalt an cis-Isomerem < 1%). Die zwischen 28° und 40° in 4° -Intervallen mittels Kernresonanz (in CCl_4) verfolgte Kinetik der Umlagerung ist streng erster Ordnung; aus den Geschwindigkeitskonstanten errechneten sich die Aktivierungsparameter $\Delta H^\ddagger = 20.1 \pm 1.0$ kcal/Mol und $\Delta S^\ddagger = -12.8$ cal/Grad·Mol.

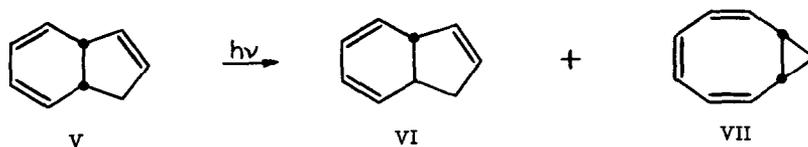
Nimmt die Isomerisierung des Cyclonona-1.3.5-triens den von Alder¹⁾ und von Havinga⁵⁾ für die Cyclisierung von Trienen mit zentraler cis-Doppelbindung zu Cyclohexa-1.3-dienen postulierten sterischen Verlauf (Übergangszustand vom Typ B in Fig. 1), so muß unserem Cyclonona-1.3.5-trien die trans-cis-cis-Konfiguration (II) zukommen. Chemische Eigenschaften und Spektren allein schließen die trans-cis-trans-Geometrie nicht aus.

Struktur II wird bekräftigt durch die soeben aus dem Winstein'schen Arbeitskreis bekanntgewordene Synthese des cis-cis-cis-Cyclonona-1.3.5-triens (IV) und dessen thermisches Verhalten⁶⁾. IV wandelt sich mit ähnlicher Geschwindigkeit ($\Delta H^\ddagger = 23.0$ kcal/Mol; $\Delta S^\ddagger = -4.7$ cal/Grad·Mol) wie II in Bicyclo[4.3.0]nona-2.4-dien um, doch entsteht hierbei ausschließlich das cis-Isomere - in Übereinstimmung mit den Voraussagen¹⁾.



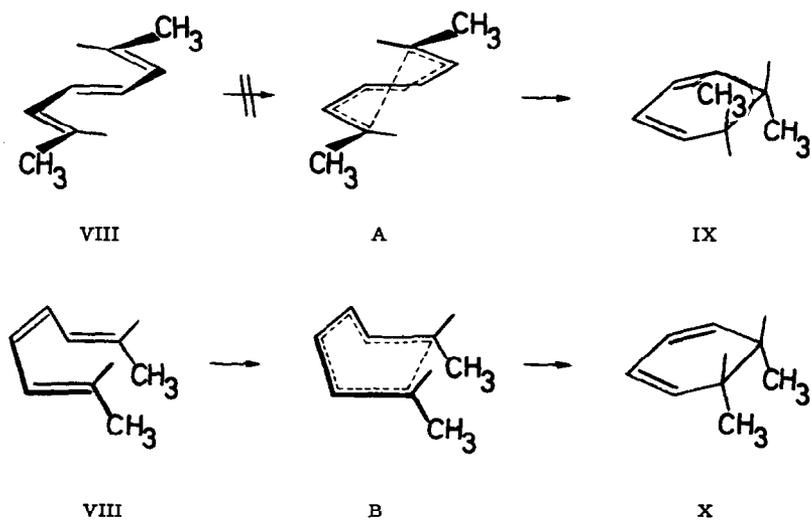
Die wie bei I durchgeführte Bestrahlung von cis-8.9-Dihydroinden (V)⁷⁾

ergab als Hauptprodukte *trans*-8.9-Dihydroinden (VI), Sdp. $_{28} 54^{\circ}$; $n_D^{20} = 1.5190$; $\lambda_{\max} 260 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 3700$); NMR-Spektrum: Multiplett bei 3.40-4.28 und bei 6.67-8.12 τ (Intensitätsverhältnis 6:4), und *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2.4.6-trien (VII)⁸. Versuche, das als Primärprodukt anzunehmende Cyclononatetraen nachzuweisen bzw. zu isolieren, hatten bislang keinen Erfolg⁹.



Im Zusammenhang mit den Studien am Cyclonona-1.3.5-trien – Bicyclo[4.3.0]nona-2.4-dien-System schien es wünschenswert, den sterischen Verlauf der thermischen Isomerisierung acyclischer Triene mit zentraler *cis*-Doppelbindung zu kennen. Wie am Beispiel des *trans*-*cis*-*trans*-Octa-2.4.6-triens (VIII) erläutert, stehen für diese Umlagerung Übergangszustände vom Typ A und B, die hier zum *trans*- bzw. zum *cis*-Produkt führen, zur Wahl. Experimentelle Anhaltspunkte für die von Alder und Havinga vermutete Bevorzugung

FIG. 1: Möglichkeiten der Cyclisierung von *trans*-*cis*-*trans*-Octa-2.4.6-trien



des Übergangszustands vom Typ B bietet in der acyclischen Reihe bisher lediglich die thermische Isomerisierung von Calciferol via Praecalciferol in Pyro- und Isopyro-calciferol ⁵⁾.

Das uns als Modellverbindung dienende trans-cis-trans-Octa-2.4.6-trien (VIII) (Reinheit > 95%) wurde nach herkömmlichen Methoden synthetisiert ¹⁰⁾; es besaß die Konstanten: Sdp. $24\ 56^{\circ}$; $n_D^{20} = 1.5304$; λ_{\max}^0 m μ . (ϵ): 256 (32700), 265 (40900), 276 (31000). VIII isomerisiert sich bei 130° (Gasphase) praktisch quantitativ zu einem einheitlichen Produkt, das als cis-5.6-Dimethyl-cyclohexa-1.3-dien (X) erkannt wurde. Die Identifizierung des umgelagerten Kohlenwasserstoffs erfolgte durch Ozonabbau, der meso-3,4-Dimethylbernsteinsäure ergab, sowie durch Vergleich der Spektren mit denen von auf anderem Wege dargestelltem X, Sdp. $93\ 59^{\circ}$; $n_D^{20} = 1.4637$; λ_{\max}^0 261 m μ ($\epsilon = 4900$) ¹⁰⁾. Aus den bei vier Temperaturen zwischen 120° und 140° gemessenen Geschwindigkeitskonstanten leiten sich für ΔH^{\ddagger} und ΔS^{\ddagger} der Isomerisierung die Werte 30.4 ± 1.0 kcal/Mol bzw. -5.3 cal/Grad·Mol ab. Im Isomerisierungsprodukt ist trans-5.6-Dimethyl-cyclohexa-1.3-dien (IX) gaschromatographisch nicht nachweisbar; es ist daher gerechtfertigt, in der thermischen Umlagerung von VIII eine stereospezifische Reaktion zu sehen ^{11) 12)}.

Die neuen Beiträge zur thermischen Cyclisierung von Trienen mit zentraler cis-Doppelbindung erhärten die Vorstellungen Havingas, daß ein Übergangszustand vom Typ B in der Natur dieser Umlagerung angelegt ist. Eine Interpretation der beobachteten Stereochemie wurde jüngst von Hoffmann ¹³⁾ auf der Basis der Molekular-Orbital-Theorie gegeben.

LITERATUR

1. K. Alder und H. A. Dortmann, Chem. Ber. 87, 1905 (1954).
2. Die Bestrahlungsversuche wurden mit einem Hg-Niederdruckrenner NK 25/7 der Quarzlampengesellschaft mbH Hanau durchgeführt.
3. Zur photochemischen Synthese eines Cyclodeca-1.3.5-triens siehe E. J. Corey und A. G. Hortmann, J. Amer. chem. Soc. 85, 4033 (1963).
4. Für die Aufnahme der Tieftemperatur-IR-Spektren danken wir den Herren Prof. W. Lüdtke und Prof. Dr.-Chem. A. de Meijere, Göttingen.

5. E. Havinga und J. L. M. A. Schlatmann, Tetrahedron 16, 146 (1961).
6. D. S. Glass, J. W. H. Watthey und S. Winstein, vorstehend; siehe auch J. W. H. Watthey und S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. 85, 3715 (1963).
7. K. Alder und F. H. Flock, Chem. Ber. 87, 1916 (1954).
8. E. Vogel, W. Wiedemann, H. Kiefer und W. F. Harrison, Tetrahedron Letters No. 11, 673 (1963); trans-8.9-Dihydroinden wurde schon vor längerer Zeit von Dr. H. Kiefer, jetzt BASF, Ludwigshafen, erhalten.
9. Ein von W. Grimme durch Bestrahlung von cis-Bicyclo[6.1.0]nona-2.4.6-trien gewonnenes sehr reaktives Photoprodukt, in dem zunächst ein Cyclo-nonatetraen vermutet wurde, erwies sich als trans-Bicyclo[6.1.0]nona-2.4.6-trien.
10. Nach Versuchen mit J. Herbig und W. R. Roth; bezüglich der Synthese der isomeren Octa-2.4.6-triene und 5.6-Dimethyl-cyclohexa-1.3-diene sei auf die Dissertation von J. Herbig, Köln 1964, verwiesen.
11. trans-cis-cis-Octa-2.4.6-trien liefert bei der thermischen Isomerisierung (170°), wie bei einem Übergangszustand vom Typ B zu erwarten, trans-5.6-Dimethyl-cyclohexa-1.3-dien. Eine eindeutige Aussage über den sterischen Verlauf der Reaktion ist in diesem Falle jedoch nicht möglich, da sich das trans-cis-cis-Trien schon bei 100° , offenbar über Wasserstoffverschiebungen, mit dem cis-cis-cis-Isomeren ins Gleichgewicht setzt.
12. Die thermische Isomerisierung der Octa-2.4.6-triene wurde mit ähnlichem Ergebnis von Prof. E. N. Marvell untersucht. Eine gleichzeitige Publikation wurde vereinbart.
13. R. Hoffmann, Eighth Annual Organic Chemistry Conference, U. S. Army Natick Laboratories, Natick, Mass. 13.-14. Oktober 1964.