

ZUM MECHANISMUS DER BROMIERUNG DES  
CYCLOOCTATETRAENS

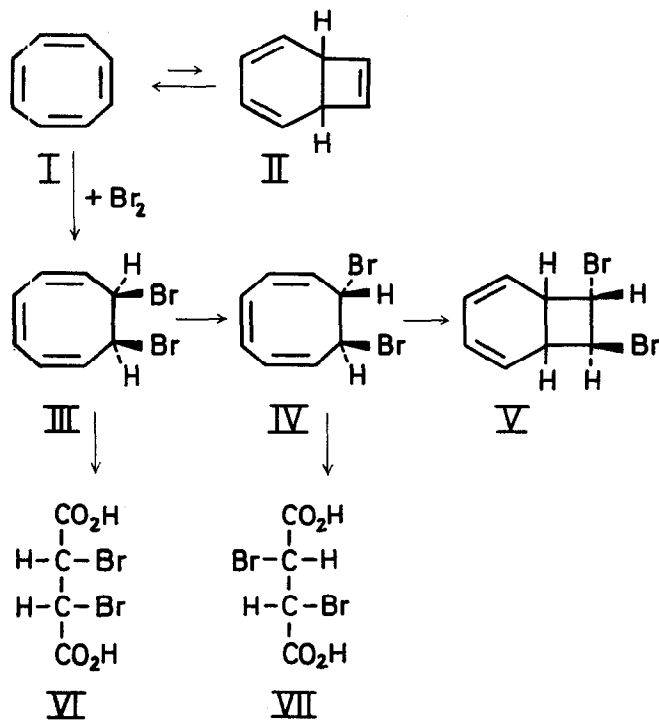
Rolf Huisgen und Gernot Boche

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received 12 April 1965)

UNTERSUCHUNGEN von W. Reppe et al. (1) lehrten, daß sich die Diels-Alder Addukte und die Halogenierungsprodukte des Cyclooctatetraens (I) vom Bicyclo[4.2.0]octa-2.4.7-trien (II) ableiten. R. Huisgen und F. Mietzsch (2) zeigten vor kurzem, daß sich die Vereinigung von I mit Dienophilen über das Valenztautomere II vollzieht, dessen Gleichgewichtskonzentration bei 100° in Dioxan 0.01% beträgt.

Im Dibromid des Cyclooctatetraens liegt das trans-7.8-Dibrom-bicyclo[4.2.0]octa-2.4-dien (V) vor (1, 3-5). Erfolgt nun auch die Bromaddition an I über das bicyclische Valenztautomere ? Noch bei -55° erwies sich die Bromierung als sehr rasch. Bei der Tautomerisierung I → II ist eine Aktivierungsschwelle von 28.9 kcal zu überwinden (6); als Halbreaktionszeit bei -55° berechnet man 48 Millionen Jahre. Damit scheidet diese Möglichkeit aus.



Wir behandelten I in Deuteriochloroform bei  $-55^{\circ}$  mit einem Moläquivalent Brom und nahmen sogleich bei dieser Temperatur das NMR-Spektrum (60 MHz, TMS als innerer Standard) auf (Fig.1). Das Verhältnis vinyllischer zu gesättigten Protonen entsprach 6:2 und ist nur mit einem monocyclischen Dibromid vereinbar. Die Ozonolyse bei  $-55^{\circ}$  erbrachte 38% meso-Dibrombernsteinsäure (VI). Das Primärprodukt der Bromierung ist somit cis-7,8-Dibrom-cycloocta-1,3,5-trien (III).

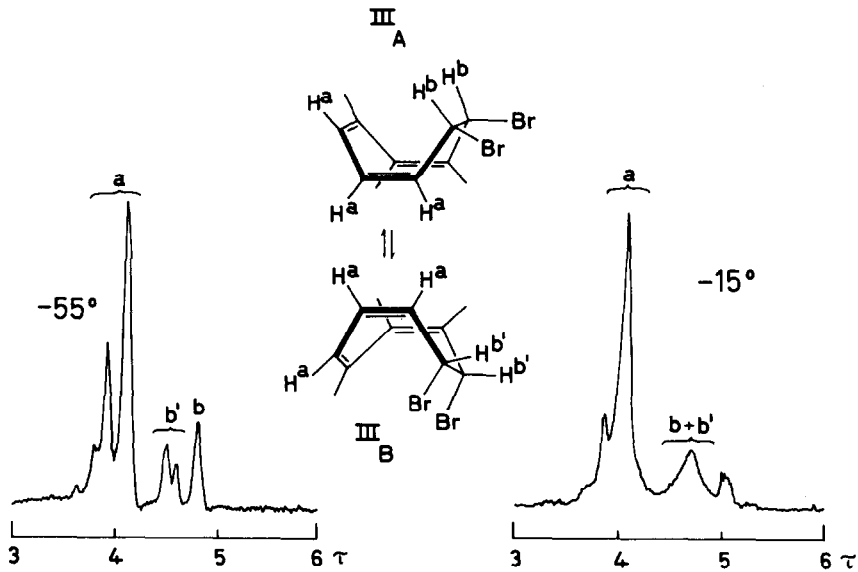


Fig. 1

Den Schlüssel zum Verständnis der NMR-Signale der tertiären Wasserstoffatome von III bietet das Durchschwingen der Cyclooctatrien-Wanne. In der Lösung liegt etwa ein 1:1-Gleichgewichtsgemisch des exo-cis- und endo-cis-Dibromids ( $\text{III}_A$  und  $\text{III}_B$  in Fig.1) vor. Das verbreiterte Singulett bei  $4.80 \tau$  geht auf die endo-Protonen  $\text{H}^b$  zurück, die mit dem benachbarten  $\text{H}^a$  einen Diederwinkel von etwa  $110^\circ$  bilden und daher nicht oder nur gering koppeln. In  $\text{III}_B$  schließen die exo-ständigen  $\text{H}^{b'}$  mit  $\text{H}^a$  einen diedrischen Winkel von  $\sim 0^\circ$  ein; das Dublett bei  $4.56 \tau$  ( $J_{ab'} = 6.6 \text{ Hz}$ ) ist die Folge. Der höhere  $\tau$ -wert von  $\text{H}^b$ , verglichen mit  $\text{H}^{b'}$ , dürfte wohl in der verstärkten paramagnetischen Abschirmung durch die 3.4-Doppelbindung begründet sein.

Bei der Temperaturerhöhung beobachtete man eine Verbreiterung der Signale von  $H^b$  und  $H^{b'}$  sowie bei  $-16^\circ$  schließlich deren Verschmelzung (Fig.1). Bei  $0^\circ$  wurde die Bande schärfer und spaltete in ein Dublett auf. Aus der Koaleszenztemperatur berechnet man nach (7) für die Inversionsgeschwindigkeit:  $k = 35.5 \text{ Sec}^{-1}$ ;  $\Delta G^\ddagger = 13 \text{ kcal/Mol}$ . Beim Abkühlen trat wieder die Aufspaltung in Singulett + Dublett auf.

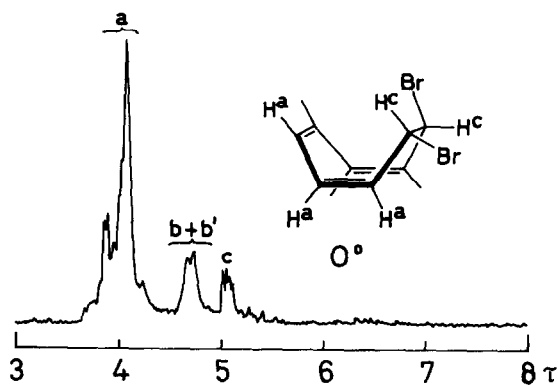


Fig. 2

Die einzige irreversible Veränderung im NMR-Spektrum beim Erwärmen auf  $-15^\circ$  bildete das Auftreten eines Multipletts bei  $5.07\tau$ , das bei  $0^\circ$  auf Kosten der Signale von  $H^b$  und  $H^{b'}$  wuchs (Fig.2). Das Verhältnis von Vinyl- zu tert.Wasserstoff betrug nur dann noch 6:2, wenn man das neue Signal bei  $5.07\tau$  einbezog. Wir schreiben das letztere dem *trans*-7,8-Dibromocycloocta-1,3,5-trien (IV) zu. Durch Zusatz von Aluminiumbromid bei  $-15^\circ$  wurde der Übergang in IV beschleunigt. Unterwarf

man ein auf  $-5^{\circ}$  erwärmtes Dibromid-Präparat bei  $-55^{\circ}$  der Ozonisation, so isolierte man neben der meso- etwas d,l-Dibrombernsteinsäure (VII), die wohl aus dem Isomeren IV hervorging.

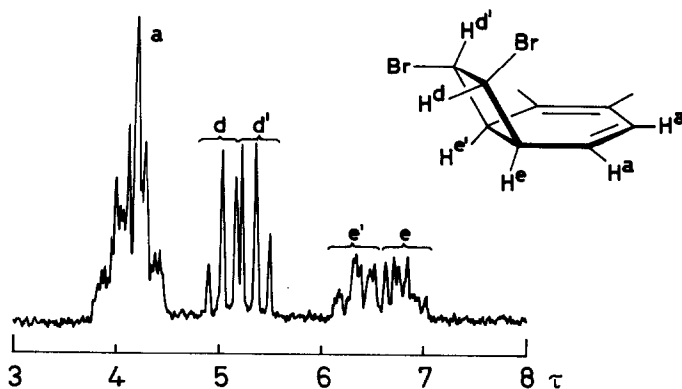


Fig. 3

Oberhalb  $0^{\circ}$  setzte schließlich die Valenztautomerisierung von IV zum bicyclischen trans-Dibromid V ein; im NMR-Spektrum begann bei  $6-7\tau$  das Multipllett der Brückenkopf-Protonen zu wachsen. Nach mehrstündigem Aufbewahren bei  $20^{\circ}$  stimmte das NMR-Spektrum (Fig. 3) völlig mit dem eines kristallinen Reinpräparats von V überein. Die beiden Triplets bei  $5.04$  und  $5.35\tau$  sind nur mit der trans-Stellung der Protonen  $H^c$  vereinbar. Eine kinetische Messung der Bildung des Dibromids V aus seiner monocyclischen Vorstufe bei  $+5^{\circ}$  ergab  $k = 1.45 \cdot 10^{-4} \text{ Sec}^{-1}$ .

Die Auffassung, daß es schon bei der primären Weeh-

selwirkung des Broms mit Cyclooctatetraen zur Ringabschnürung unter Bildung von V komme (8), trifft also nicht zu. Vielmehr handelt es sich um ein vielaktiges Reaktionsdrama, das mit der primären cis-Addition, der Epimerisierung III  $\rightarrow$  IV und der extremen Lage des Valenztautomerie-Gleichgewichts aufseiten von V neue interessante Probleme aufwirft.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung des Arbeitsprogramms, der Badischen Anilin- und Sodafabrik für die freundliche Überlassung von Cyclooctatetraen.

#### LITERATUR

1. W.Reppe, O.Schlichting, K.Klager und T.Toepel, Liebigs Ann. 560, 1 (1948).
2. R.Huisgen und F.Mietzsch, Angew.Chem. 76, 36 (1964); Angew.Chem., internat.Edit. 2, 83 (1964).
3. A.C.Cope und M.Burg, J.Amer.chem.Soc. 74, 168 (1952).
4. V.Georgian und L.Georgian, Tetrahedron 19, 1219 (1963).
5. N.L.Allinger, M.A.Miller und L.A.Tushaus, J.org.Chemistry 28, 2555 (1963).
6. Aus der Dissertat. F.Mietzsch, Universität München 1965.
7. G.Claeson, G.M.Androes und M.Calvin, J.Amer.chem.Soc. 82, 4428 (1960).
8. S.L.Friess und V.Boekelheide, J.Amer.chem.Soc. 71, 4145 (1949).