

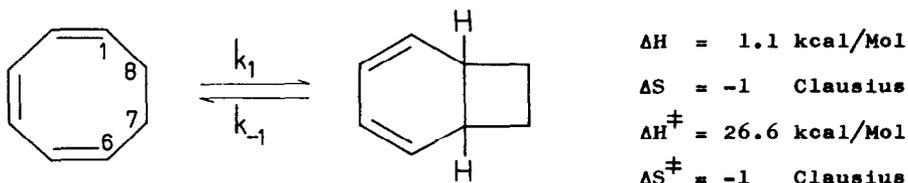
SUBSTITUENTENEINFLÜSSE AUF DAS TAUTOMERIE-GLEICHGEWICHT CYCLOOCTA-1.3.5-TRIEN /
BICYCLO[4.2.0]OCTADIEN

Rolf Huisgen, Gernot Boche, Alexander Dahmen und Wolfgang Hechtl

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received in Germany 6 September 1968; received in UK for publication 16 September 1968)

1952 entdeckten Cope et al. die Valenztautomerie des Cycloocta-1.3.5-triens mit Bicyclo[4.2.0]-octa-2.4-dien (1); die Kinetik der Tautomerisierung und die thermodynamischen Parameter dieser disrotatorischen electrocyclischen Reaktion wurden von uns gemessen (2).



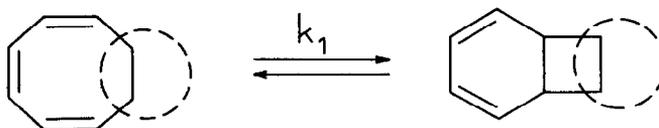
Substituenten in 1- und 6-Stellung verlieren beim Übergang in das bicyclische Tautomere ihre Konjugation, was die monocyclische Form begünstigt (3). Substituenten in 7- und 8-Stellung können dagegen in keinem der beiden Tautomeren mit dem Doppelbindungssystem in Konjugation treten. Dennoch beeinflussen solche Substituenten die Gleichgewichtslage in erstaunlichem Ausmaß (Tab. 1). Mit zunehmender Zahl der Substituenten steigt der Anteil des Bicyclus; der Prozentgehalt hängt auch von Natur und Konfiguration der Substituenten ab.

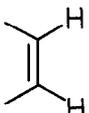
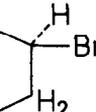
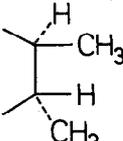
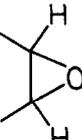
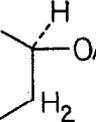
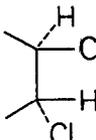
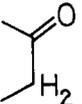
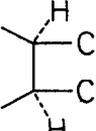
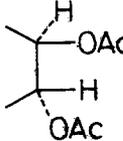
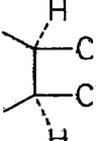
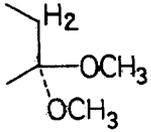
Bei Nr. 1 und 2 der Tab. 1 wurde der Gehalt am Cyclohexadien-Abkömmling über die Kinetik der Diels-Alder-Addition bestimmt (2,4); bei Nr. 3-7 handelt es sich um Ergebnisse der NMR-Analyse. Schließlich wurde bei Nr. 8-10 der Gehalt des Monocyclus nach Entfernen des Bicyclus als TCNE- bzw. Azodicarbonsäure-N-phenylimid-Addukt aus dem eingefrorenen Gleichgewicht bestimmt. Für Nr. 11 und 12 ließ das NMR-Spektrum kein monocyclisches Tautomeres erkennen. Gleiches gilt für das trans-7.8-Dibrom-bicyclooctadien (5), die Photoaddukte von Alkenen an Benzonitril (6), die nur als Bicyclooctadiene bekannt sind, und viele

andere hochsubstituierte Bicyclooctadien-Derivate. Ein einschlägiges tricyclisches Beispiel findet sich vorstehend (7) beschrieben.

TABELLE 1

Einfluß von 7- und 8-ständigen Substituenten auf das Valenztautomerie-Gleichgewicht des Cycloocta-1.3.5-triens bei 60° (abweichende Temperaturen in Klammern)



Nr. 	Prozent Bicyclus	Nr. 	Prozent Bicyclus	Nr. 	Prozent Bicyclus
1 	0.01 (100°)	5 	35	9 	94
2 	0.4	6 	53	10 	99 (-30°)
3 	6.6	7 	80	11 	> 95
4 	10.8	8 	81	12 	> 95

Energetisch erstrecken sich die Substituenteneffekte über den Gesamtbereich von $\Delta\Delta G = 7.6$ kcal/Mol! Im Fall des Cyclooctatetraens (Nr. 1) leidet das bicyclische Tautomere unter der Cyclobuten-Extraspaltung, die bei der Gegenüberstellung Nr. 1/4 mit 3.2 kcal/Mol zu Buch schlägt. Das 7.8-Epoxy-bicycloocta-

dien (Nr. 2) ist um die geringe (8) Extraspannung benachteiligt, die bei der Angliederung eines 3- an einen 4gliedrigen Ring auftritt. In Nr. 3 verursacht ein sp^2 -Zentrum beim Übergang in den Cyclobutanon-Abkömmling einen Spannungsmehrbetrag.

Betrachtet man den Prozentgehalt des Bicyclooctadiens selbst (Nr. 4) als "normal", dann bedürfen noch $\Delta\Delta G = 4.4$ kcal/Mol für Nr. 4-10 der Erklärung. Wie Cyclooctatetraen liegt auch Cycloocta-1.3.5-trien in einer recht starren Bootform vor, welche die Konformationen der 7- und 8-Substituenten der ecliptischen anzunähern sucht. Auch im Cyclobutanring des bicyclischen Tautomeren begegnet man dieser Annäherung an ecliptische Konformationen; die Spreizung der Bindungswinkel am 4gliedrigen Ring dürfte aber die konformative Spannung vermindern. Mit steigender Zahl und Sperrigkeit der Substituenten sollte dieser Effekt zunehmen, dessen Größe allerdings mit 1.5-2.0 kcal/Mol schon optimistisch geschätzt ist. Der höhere Bicyclus-Gehalt bei trans-7.8-Disubstitution (Nr. 9 und 10), verglichen mit den cis-Verbindungen (Nr. 7 und 8), widerspricht der Erwartung für das Nachlassen konformativer Spannung.

Einen zweiten möglichen Effekt bietet die erhöhte Bindungsenergie von Substituenten am 4gliedrigen Ring des bicyclischen Tautomeren. Kleine Ringe binden Substituenten mit Orbitalen erhöhten s-Charakters; die dadurch ausgelöste Steigerung der σ -Bindungsenergie ist für die meisten Substituenten R größer als für den Wasserstoff. Allerdings weist die ^{13}C -H-Kopplung des Cyclobutans auf eine nur 2-proz. Erhöhung des s-Charakters hin (9). Im Cycloocta-1.3.5-trien ist die Hybridisierung am 7-Kohlenstoff normal; wir fanden $J^{13}\text{C-H} = 123 \pm 1$ Hz, während für Cyclooctan $J = 122$ Hz berichtet wird (9). Unser Wert $J = 172 \pm 1$ Hz für 7-CH von Nr. 2 kommt $J = 175.7$ Hz für Äthylenoxid (10, 11) nahe.

Wir haben daher Zweifel, ob dieser Bindungsstärken-Effekt 4.4 kcal/Mol "wert ist", und bevorzugen, das Problem als ungelöst zu betrachten. Möglicherweise vermag dieser Hybridisierungseffekt der Stabilisierung des Norcaradien-Tautomeren (im Gleichgewicht mit Cycloheptatrien) durch CN (12) oder C_6H_5 (13) in 7-Stellung Rechnung zu tragen.

Existiert eine Korrelation zwischen der Geschwindigkeitskonstanten k_1

TABELLE 2

Geschwindigkeitskonstanten bei 20° und Eyring-Parameter für die Valenzisomerisierung von Cycloocta-1.3.5-trienen zu Bicyclooctadienen

Nr.		$10^7 k_1/\text{Sec}$	$\Delta H^\ddagger(\text{kcal/Mol})$	$\Delta S^\ddagger(\text{Cl.})$
1	Cyclooctatetraen	0.17	28.1	+1
2	7.8-Epoxy-cyclooctatrien	1.9	24.6	-5
3	Cyclooctatrienon	230	22.7	-2
4	Cyclooctatrien	5.3	26.6	-1
5	7-Brom-	60	22.2	-7
6	7-Acetoxy-	81	24.6	+2
8	<u>cis</u> -7.8-Dichlor-	33	24.7	+1
10	<u>trans</u> -7.8-Dichlor-	10 000		
13	<u>trans</u> -7.8-Dibrom-	1 500 (5°)		

der Valenzisomerisierung und der Gleichgewichtskonstanten (k_1/k_{-1})? Die Tab. 2 deutet mit der Abwesenheit einer solchen Beziehung auf ein neues Problem. Die k_1 -Werte Nr. 1-6 wurden dilatometrisch, Nr. 8, 10 und 13 NMR-spektroskopisch ermittelt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für Sachbeihilfen gedankt. Der eine von uns (R.H.) schuldet vielen Kollegen für anregende Diskussionen Dank, insbesondere den Herren Prof. P.D. Bartlett, Cambridge, Prof. P.v.R. Schleyer, Princeton, und Dr. H.E. Simmons, Wilmington.

LITERATUR

1. A.C. Cope, A.C. Haven, F.L. Ramp und E.R. Trumbull, J.Am.Chem.Soc. 74, 4867 (1952).
2. R. Huisgen, F. Mietzsch, G. Boche und H. Seidl, Organic Reaction Mechanisms, Spec.Publ.Chem.Soc. [London] 19, 3 (1965).
3. E. Vogel, O. Roos und K.-H. Disch, Liebigs Ann.Chem. 653, 55 (1962).
4. R. Huisgen und F. Mietzsch, Angew.Chem. 76, 36 (1964).

5. R. Huisgen und G. Boche, Tetrahedron Letters 1965, 1769.
6. J.G. Atkinson, D.E. Ayer, G. Büchi und E.W. Robb, J.Am.Chem.Soc. 85, 2257 (1963).
7. M. Christl und R. Huisgen, Tetrahedron Letters, vorstehend.
8. R.B. Turner, P. Goebel, B.J. Mallon, W.v.E. Doering, J.F. Coburn und M. Pomerantz, J.Am.Chem.Soc. 90, 4315 (1968).
9. C.S. Foote, Tetrahedron Letters 1963, 579.
10. F.S. Mortimer, J.Mol.Spectr. 5, 199 (1960).
11. E. Lippert und H. Prigge, Ber.Bunsenges.physik.Chem. 67, 415 (1963).
12. E. Ciganek, J.Am.Chem.Soc. 87, 652, 1149 (1965).
13. T. Mukai, H. Kubota und T. Toda, Tetrahedron Letters 1967, 3581.