

ZUR KINETIK DER CONROTATORISCHEN VALENZISOMERISIERUNG VON STEREOISOMEREN
DECATETRAENEN

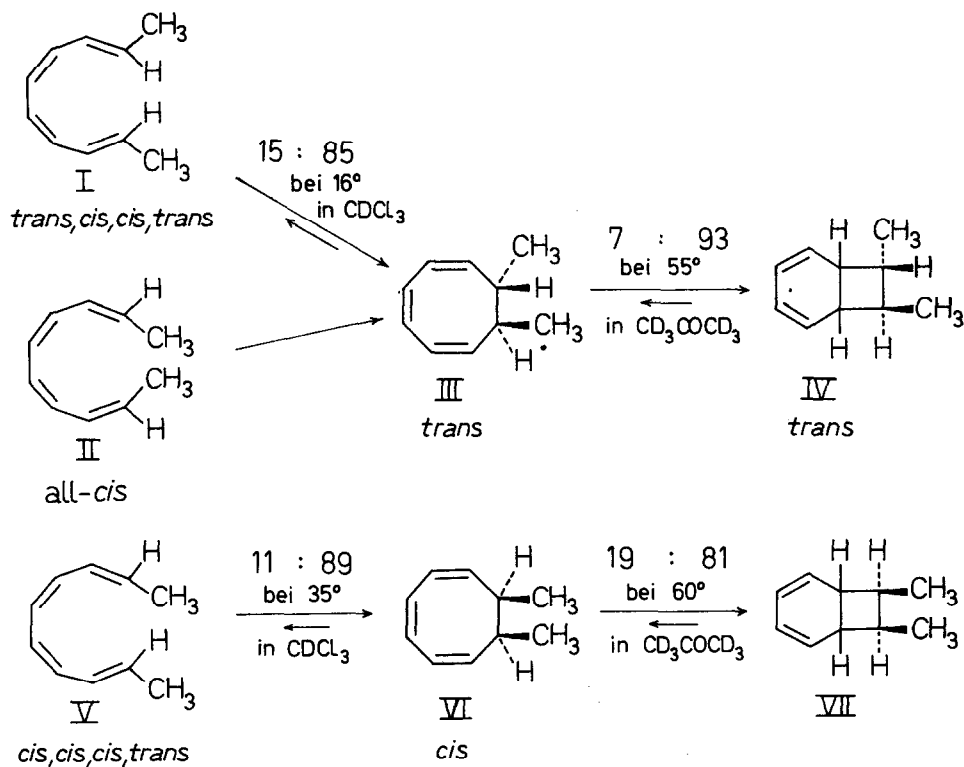
Rolf Huisgen, Alexander Dahmen und Helmut Huber

Institut für Organische Chemie der Universität München

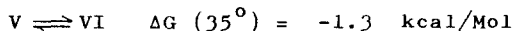
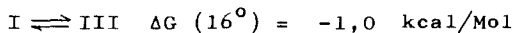
(Received in Germany 7 March 1969; received in UK for publication 17 March 1969)

Wir berichteten über die Reindarstellung der cis-trans-isomeren Decatetraene-(2.4.6.8) I, II und V und deren conrotatorische Cyclisierung zu den Cyclooctatrienen-(1.3.5) III und VI (1). Bei etwas höherer Temperatur schließt sich die disrotatorische Valenztautomerisierung zu den Bicyclo[4.2.0]octadienen IV und VII an.

Es stellte sich heraus, daß all diese electrocyclischen Reaktionen zu meßbaren Gleichgewichten führen, deren Lage sich im Formelschema unten eingetra-

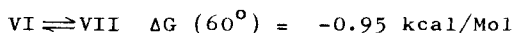
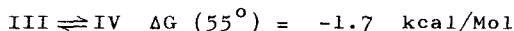


gen findet. Die Gleichgewichte der Tetraene I und V mit den Monocyclen III und VI wurden aus den NMR-Signalen bei Temperaturen ermittelt, bei denen das Gleichgewicht mit den bicyclischen Tautomeren noch nicht mobil ist. II ist nicht im Gleichgewicht mit III nachweisbar.



Eine überschlagsmäßige Berechnung zeigt, daß diese Zahlen der Erwartung entsprechen. Bei der Cyclisierung $I \rightarrow III$ geht eine π - in eine σ -Bindung über, -19 kcal entsprechend. Von der "Sonderenergie" (2) des Tetraens (8 kcal) bleibt in der starren Cyclooctatrien-Wanne nur 1 kcal erhalten (3); die olefinischen Methylgruppen befinden sich im Produkt am gesättigten Kohlenstoff (+5 kcal) und verursachen in der annähernd ecliptischen Konformation in 7.8-Stellung eine Extraspannung von 3 kcal. Schätzt man jetzt den Entropieverlust auf 10 Clausius, dann verbleibt als freie Enthalpie -1 kcal.

Die bei 55° bzw. 60° in Hexadeuteroacetone eingestellten Gleichgewichte von Mono- und Bicyclen wurden bei -40° eingefroren; bei -40° überführt man IV und VII mit Tetracyanäthylen in die Diels-Alder-Addukte. Deren Vinylprotonen-Signale sind von denen der Monocyclen separiert, was die Bestimmung der Verhältnisse im bei -20° aufgenommenen NMR-Spektrum ermöglicht. Diese Gleichgewichtslagen



und das Problem des Einflusses nichtkonjugierter Substituenten wurden vor kurzem in größerem Zusammenhang diskutiert (4).

Die Geschwindigkeit der Cyclisierung der Tetraene wurde NMR-spektroskopisch anhand der gedehnten Methylsignale verfolgt. Bei der Auswertung wurden $I \rightarrow III$ und $V \rightarrow VI$ als Gleichgewichtseinstellung behandelt. Bei der höheren Meßtemperatur für $II \rightarrow III$ ist das Gleichgewicht $III \rightleftharpoons IV$ bereits eingestellt; $II \rightarrow (III + IV)$ ließ sich daher einfach nach 1. Ordnung auswerten. Aus den bei 6-8 Temperaturen gemessenen Geschwindigkeitskonstanten wurden die Aktivierungsparameter ermittelt (Tab. 1). Die Lösungsmittelabhängigkeit (Tab. 2) ist gering.

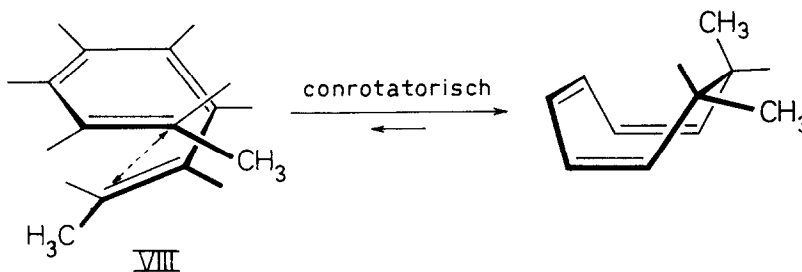
Tab. 1. Kinetik der conrotatorischen Cyclisierung stereoisomerer Decatetraene-(2.4.6.8) in Deuteriochloroform

System	Meßbereich °C	$k_1(0^\circ)$ Sec ⁻¹	ΔG^\ddagger kcal/Mol	ΔH^\ddagger kcal/Mol	ΔS^\ddagger Clausius
I → III	-3 bis 19°	$4,25 \cdot 10^{-4}$	20.2	15.1	-19
V → VI	30-50°	$5,69 \cdot 10^{-6}$	22.5	17.8	-17
II → III	58-79°	$5,00 \cdot 10^{-8}$	25.1	21.8	-12

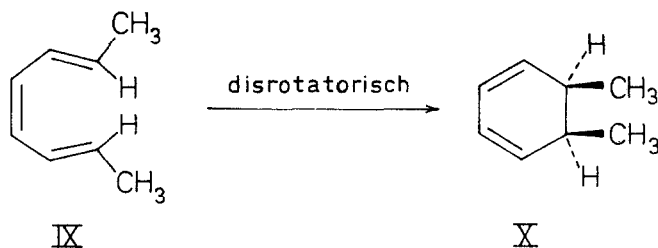
Tab. 2. Lösungsmiteleinfluß auf die Geschwindigkeitskonstante der conrotatorischen Cyclisierung II → III

Temperatur	Solvens	$10^4 k_1/\text{Sec}$
72.1°	Chloroform-d	2.92
"	Tetrachlorkohlenstoff	3.45
"	Benzol	3.70
78.5°	Acetonitril	4.86
"	Chloroform-d	5.19
"	Pyridin	5.80

Lehrreich ist der Vergleich der Cyclisierungsgeschwindigkeit des trans, cis, cis, trans-Decatetraens (I) mit der des niederen Vinylogen, des trans, cis, trans-Octatetraens-(2.4.6) (IX). Marvell, Caple und Schatz (5) geben für den disrotatorischen Ringschluß des letzteren an: $\Delta H^\ddagger = 28.6$ kcal/Mol, $\Delta S^\ddagger = -7$ Clausius. Daß sich der 6gliedrige Ring $\times 10^9$ mal langsamer aus der offenkettigen Verbindung IX bildet als der 8gliedrige Ring III aus I, erscheint zunächst paradox. Die helicale Konformation VIII des Tetraens I - ein Teil der Aktivierungsenergie ist erforderlich, um VIII aus nahezu planen Konformationen zu bereiten - bietet ideale Voraussetzungen für den conrotatorischen Ringschluß; unter Bewahrung der C_2 -Symmetrie wird das zunächst plane Cyclooctatrien gebil-



det. Beim niederen Vinylogen IX muß nicht nur die gesamte Hexatrien-Mesomerieenergie geopfert werden; es bedarf einer zusätzlichen Winkeldeformation, bevor die terminalen π -Orbitale bei der Disrotation mit der Bildung der σ -Bindung beginnen können.



Die Konformation VIII des trans,cis,cis,trans-Decatetraens läßt verstehen, warum jede cis-Methylgruppe ΔG^\ddagger um 2 kcal/Mol erhöht. Die van der Waals-Repulsion des Methyls mit dem darüber bzw. darunter liegenden Teil der Schraubenwindung des Kohlenstoffskeletts muß überwunden werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die Förderung des Forschungsvorhabens gedankt. Frau D. Seidel beteiligte sich fleißig und gewissenhaft an den kinetischen Messungen. Herrn Dr. G. Boche gilt unser Dank für Diskussionen und Anregungen.

LITERATUR

1. R. Huisgen, A. Dahmen und H. Huber, J. Am. Chem. Soc. 89, 7130 (1967).
2. Dieser Energiebetrag schließt Konjugationsenergie und erhöhte Bindungsenergie der Einfachbindungen zwischen sp^2 -Zentren ein.
3. R.B. Turner, W.R. Meador, W.v.E. Doering, L.H. Knox, J.R. Mayer und D.W. Wiley, J. Am. Chem. Soc. 79, 4127 (1957); 0.9 kcal wurden als Resonanzenergie des Cyclooctatriens-(1.3.5) angesprochen. Im Rahmen der neueren Interpretation mag dies bedeuten: Der Energiegewinn aus Einfachbindungen zwischen sp^2 -Zentren wird durch Ringspannungsenergie weitgehend kompensiert. Diese Ringspannung schließt auch die konformative Spannung des Wasserstoffs in den annähernd ecliptischen Positionen 7 und 8 ein.
4. R. Huisgen, G. Boche, A. Dahmen und W. Hechtl, Tetrahedron Letters 1968, 5215.
5. E.N. Marvell, G. Caple und B. Schatz, Tetrahedron Letters 1965, 385.