

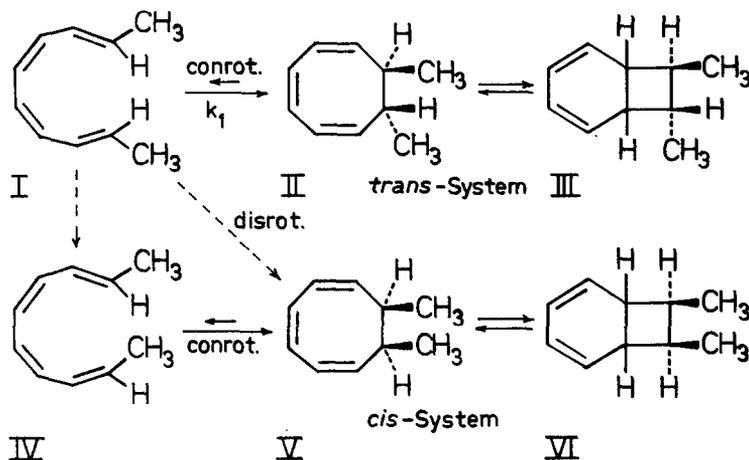
ZUR STEREOSPEZIFITÄT DER CONROTATORISCHEN CYCLISIERUNG DES DECATETRAENS

Alexander Dahmen und Rolf Huisgen

Institut für Organische Chemie der Universität

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

Woodward und Hoffmann (1) sagten Conrotation für die thermische Cyclisierung von Octatetraenen-(1.3.5.7) zu Cyclooctatrienen-(1.3.5) voraus. Dies fand in Versuchen mit cis-trans-isomeren Decatetraenen Bestätigung (2,3). Vorstehend berichteten wir von Kinetik und Thermodynamik dieser Valenzisomerisierungen. Die thermische Stabilität der von I und IV ausgehenden Gleichgewichtssysteme machte eine experimentelle Bestimmung des unterschiedlichen Aktivierungsbedarfs der von der Orbitalsymmetrie erlaubten und verbotenen electrocyclischen Reaktionen möglich.



Wenn man trans,cis,cis,trans-Decatetraen (I) in Pentan in eine gaschromatographische Kolonne bei 171° einspritzt, dann erfolgt die Gleichgewichtseinstellung mit II und III so rasch, daß das Dreikomponenten-System als scharfe Zone mit einer Retentionszeit von 10.5 Min. wandert. Steigerte man die Empfindlichkeit des Schreibers um den Faktor 16, nachdem der Peak des "trans-Systems" die Kolonne verlassen hat, dann erschien ein kleiner Peak nach 12.9 Min. (Fig.1); das ist die Retentionszeit des "cis-Systems", das aus der Conrotation von

cis,cis,cis,trans-Decatetraen (IV) hervorgeht. Dieser Peak stammte von einer 0.12-proz. Verunreinigung von I.

Falls es während der Verweilzeit bei 171° im Gaschromatographen in der raschen Folge von Ringschluß und Ringöffnung zu gelegentlicher Disrotation kommt, sollte das entstandene "cis-System" als dünne Schicht zwischen dem 10.5- und 12.9-Minuten-Peak auftreten. Die sterische "Fehlleistung" ist nämlich an jeder Stelle der Säule gleich wahrscheinlich. Wir kondensierten das ganze Material, das die analytische Säule verließ, mit flüssigem Stickstoff, lösten in einem Tropfen Pentan und injizierten erneut in die gleiche Gaschromatographie-Säule. Der Anteil, der während der ersten Passage der Säule in die falsche sterische Reihe gelangt ist, trat jetzt als Flächenvermehrung des Peaks des cis-Systems in Erscheinung. Der Flächenvergleich des trans-System-Peaks mit dem des Anisols (innerer Standard) überzeugte davon, daß kein selektiver Verlust im Tautomeren-System eingetreten war.

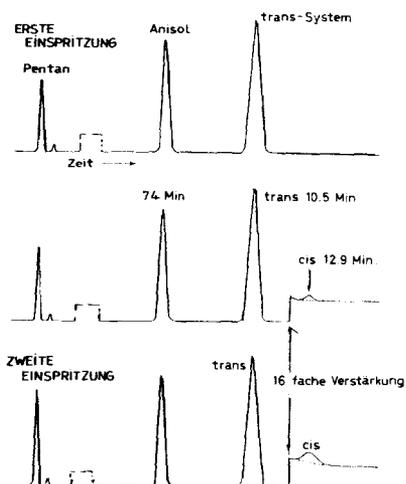


Fig. 1. Gaschromatographie des trans,cis,cis,cis-Decatetraens-(2.4.6.8) (I); Apiezon L auf Kieselgur, 6 m, 171°, 3,2 l H₂/Stde.

Die Integration zeigte beim Vergleich des ersten und zweiten Gas-Chromatogramms 99.68% Stereospezifität des conrotatorischen Prozesses an; 0.32% fielen dem stereochemischen "Leck" anheim.

Wie häufig geht jedes Molekül des Tetraens I während der 630 Sec Verweilzeit in der Säule bei 171° die conrotatorische Ringschließung und Ringöffnung

ein? Das bei 171° eingestellte, dann eingefrorene Gleichgewicht enthielt 6% I neben II + III laut NMR-Analyse. Extrapolation der kinetischen Daten für die I-Conrotation ergab $k_I(171^\circ) = 27.2 \text{ Sec}^{-1}$. Daraus errechnet sich, daß jede Molekel während der 630 Sec durchschnittlich 1028 Ringschlüsse und 1028 Ringöffnungen erleidet. Wenn über 1028 Ringschlüsse hinweg die Stereospezifität 0.9968 erreicht, dann gilt für die des Einzelakts (y):

$$y^{1028} = 0.9968; \quad y = 0.9999967$$

Dies ist wohl die höchste Stereospezifität, die bisher bei einer electrocyclischen Reaktion nachgewiesen wurde. Es gilt jetzt:

$$\log \frac{k(\text{conrot.})}{k(\text{disrot.})} = \log \frac{y}{1-y} = \frac{\Delta\Delta G^\ddagger}{4.576T}$$

$$\Delta\Delta G^\ddagger = 11.1 \text{ kcal/Mol}$$

Zum gleichen Resultat gelangt man natürlich, wenn man obigen $k_I(171^\circ)$ -Wert mit der RG-Konstante der disrotatorischen Reaktion vergleicht, die nach 630 Sec erst 0.32% Umsatz erreicht hat. Nimmt man an, daß sich die begleitende Disrotation gleichermaßen auf Ringschließung und Ringöffnung erstreckt, dann steigt die Zahl der electrocyclischen Reaktionsschritte auf 2056 und $\Delta\Delta G^\ddagger$ auf 11.9 kcal/Mol.

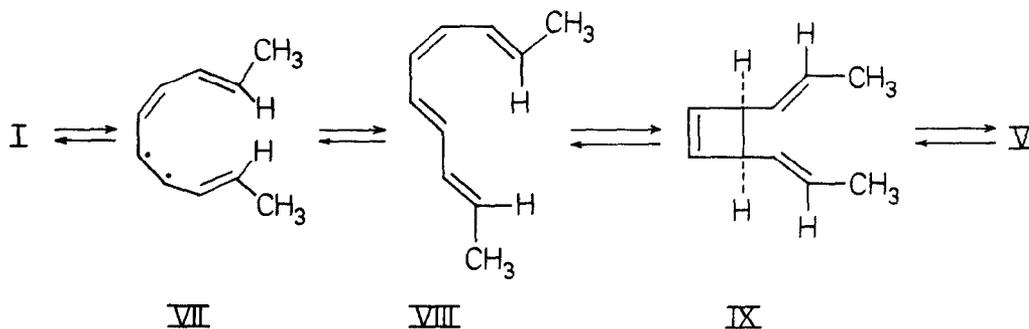
In weiteren Experimenten der beschriebenen Art, bei 145-205° ausgeführt (Tab. 1), variieren Umsatzzahlen und % Disrotation in weiten Grenzen. Die $\Delta\Delta G^\ddagger$ -Werte sind bemerkenswert konstant; der sich abzeichnende geringe Gang dürfte real sein.

Tab. 1. Gaschromatographie des trans,cis,cis,trans-Decatetraens; Bestimmung der Stereospezifität

	Versuche bei °C				
	145°	169°	171°	196°	205°
Säulenlänge (m)	3	6	6	6	6
Retentionszeit (Min.)	7.0	10.9	10.5	7.0	5.4
Conrot. Ringschlüsse	229	989	1028	1765	1867
% <u>cis</u> -System	0.046	0.30	0.32	0.68	0.71
$\Delta\Delta G^\ddagger$ (kcal/Mol)	10.9	11.1	11.1	11.6	11.8

Welcher Natur ist der in die falsche sterische Reihe führende Weg, der eine um 11 kcal höhere freie Aktivierungsenthalpie besitzt (also 35 kcal/Mol bei 171°)? Folgende Deutungen seien verglichen.

1. **Echte Disrotation I → V.** Im Korrelationsdiagramm der Mehrelektronen-Funktionen ist der Grundzustand des Tetraens mit dem Zustand $\sigma^2 \pi_1^2 \pi_2^2 \pi_3^{*2}$ des Cyclooctatriens verbunden, der ca. 220 kcal über dem Grundzustand liegt. Selbst wenn der Aktivierungsaufwand aufgrund der "non crossing-rule" nur 30% davon betragen würde, liegt dieser Prozeß im Energiebedarf viel zu hoch.
2. **trans → cis-Isomerisierung an der äußeren Doppelbindung des Tetraens I, also I → IV.** Von den 63 kcal/Mol für die Lösung der σ -Bindung werden rund 18+2 kcal als Konjugationsenergie des Octatrienyl- und des Äthylradikals wieder eingebracht; 8 kcal Tetraen-Mesomerie gehen verloren. Der Restbetrag von 51 kcal ist noch reichlich hoch.
3. **cis → trans-Isomerisierung einer inneren Doppelbindung, I → VII.** Wenn man die Stabilisierungsenergie von Hexadienyl- und Butenyl-Radikal zu 17 bzw. 14 kcal annimmt, sinkt der Energiebedarf dieses Prozesses auf 39 kcal/Mol. Es würde sich eine Conrotation VIII → IX und dessen Cope-Umlagerung zu IV anschließen; der Energiebedarf VIII → IX ist schwer zu schätzen.



4. **7.8-Ringöffnung der Wanne des Cyclooctatriens II zum Biradikal.** Von den 83 kcal/Mol für die Lösung der σ -Bindung kommen in Abzug: 28 kcal für 2mal Buten-(2)yl-Mesomerie, 5 kcal für den Verlust konformativer Spannung. Es verbleiben 50 kcal als Aktivierungsbedarf.
5. **Katalyse der cis-trans-Isomerisierung einer Doppelbindung von I durch Träger**

und Material der Gaschromatographie-Säule. Die Konstanz des $\Delta\Delta G^\ddagger$ in Tab. 1 spricht etwas dagegen. Weitere Versuche mit anderen Säulen sind geplant.

Hier liegt die erste experimentelle Bestimmung der Aktivierungsenergie der symmetrie-erlaubten und -verbotenen Reaktion vor. Brauman und Golden (4) verglichen die Aktivierungsenergie der disrotatorischen Bicyclopenten-Ringöffnung mit der conrotatorischen offenkettiger Modelle; die Berücksichtigung der Ringspannung ist problematisch und gibt dem errechneten $\Delta\Delta H^\ddagger = 15$ kcal/Mol (4) bzw. 10-12 kcal (5) eine hohe Unsicherheit. Doorakian und Freedman (6) erschlossen aus dem Ausbleiben der Disrotation bei der Gleichgewichtseinstellung eines hexasubstituierten Butadiens $\Delta\Delta G^\ddagger > 7.3$ kcal/Mol.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Förderung.

LITERATUR

1. R.B. Woodward und R. Hoffmann, J.Am.Chem.Soc. 87, 395 (1965).
2. E.N. Marvell und J. Seubert, J.Am.Chem.Soc. 89, 3377 (1967).
3. R. Huisgen, A. Dahmen und H. Huber, J.Am.Chem.Soc. 89, 7130 (1967).
4. J.I. Brauman und D.M. Golden, J.Am.Chem.Soc. 90, 1920 (1968).
5. E.C. Lupton, Tetrahedron Letters 1968, 4209.
6. G.A. Doorakian und H.H. Freedman, J.Am.Chem.Soc. 90, 5310, 6896 (1968).