

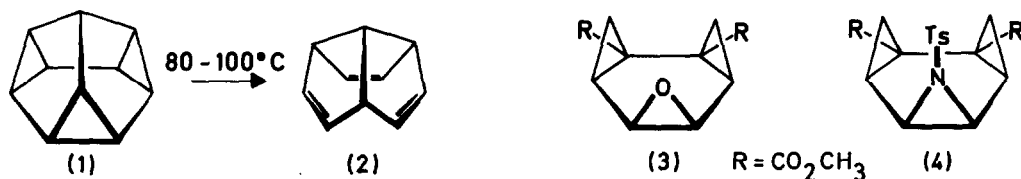
VALENZISOMERISIERUNGEN DES DIADEMANS^[*]I: THERMISCHE UND PHOTOCHEMISCHE
UMLAGERUNGEN¹⁾

Armin de Meijere, Dieter Kaufmann und Otto Schallner

Organisch-Chemisches Institut der Universität, 34 Göttingen, Deutschland

(Received in Germany 29 December 1972; received in UK for publication 11 January 1973)

Moleküle der allgemeinen Formel $(CH)_n$ zeichnen sich durch ihre vielfältigen Valenzisomerisierungsmöglichkeiten aus. In der Reihe der $(CH)_{10}$ -Kohlenwasserstoffe sind heute mindestens 18 Isomere und 34 thermisch, photochemisch oder katalytisch ausgelöste Umlagerungen eines Isomeren in ein anderes bekannt²⁾. Das Diademan (1)³⁾, ebenfalls ein $(CH)_{10}$ -Isomeres, stellt gleichzeitig ein überbrücktes cis- σ -Trishomobenzol⁴⁾ dar. Seine bei relativ niedrigen Temperaturen verlaufende thermische Umlagerung zu Triquinacen (2)³⁾ verdient daher besonderes Interesse.



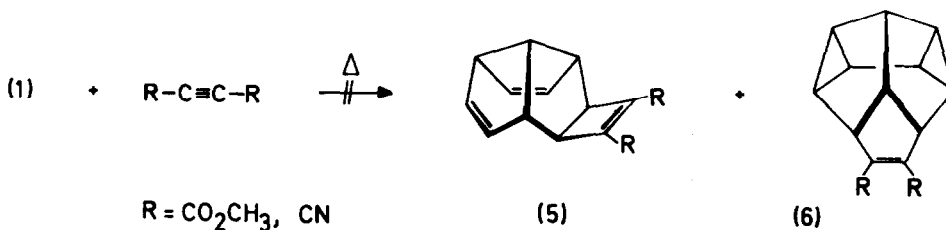
Kinetische Daten vergleichbarer Isomerisierungen waren bisher nur für die heteroanalogen, substituierten cis- σ -Trishomobenzol-Derivate (3) und (4) bekannt⁵⁾. Da in (3) und (4) der Effekt der Carbomethoxysubstituenten und der Heteroatome auf die kinetische Stabilität schwer abzuschätzen ist⁶⁾, haben wir die Geschwindigkeit der Thermolyse von (1) im Temperaturbereich 80 - 100° C genauer untersucht⁷⁾. Die Isomerisierung verlief nach einem Zeitgesetz erster Ordnung, aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten ergeben sich die folgenden Arrhenius-Aktivierungsparameter: $E_a = 28.3 \pm 1.0$ kcal/Mol und $\log A = 13.3 \pm 0.6$.

Die gefundene Aktivierungsenergie von 28.3 kcal/Mol ist erstaunlich niedrig für einen Prozeß, bei dem drei σ -Bindungen geöffnet und drei π -Bindungen geschlossen werden. Innerhalb der Fehlergrenze ist dieser Wert nahezu gleich den Aktivierungsenergien für die analoge Umlagerung der Oxa- bzw. Aza-cis-tris- σ -homobenzole (3) und (4) (vgl. Tab. 1). Das deutet darauf hin, daß die Substituenten und Heteroatome in (3) und (4) ebenso wie die Überbrückung in (1) nur einen geringen Einfluß auf die kinetische Stabilität dieser Verbindungen haben. Maßgebend für die Höhe der Aktivierungsschwelle scheint vielmehr der Mechanismus dieser Isomerisierungen an sich zu sein. Die gemessenen sehr niedrigen Aktivierungsenergien sind plausibel für eine konzertiert verlaufende [$\sigma^2_s + \sigma^2_s + \sigma^2_s$] Cycloreversion⁸⁾, nicht jedoch für einen Mechanismus über dipolare oder diradikalische Zwischenstufen.

Tab. 1: Kinetische Daten der Thermolyse von cis- σ -Trishomobenzol-Derivaten

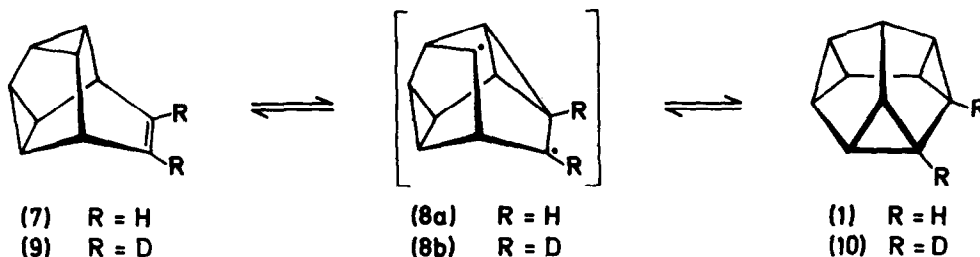
Verbindung	T [°C]	k · 10 ⁵ [sec ⁻¹]	t _{1/2} [Min]	E _a [kcal/Mol]	Lit.
(1)	80	6.2	186	28.3 ± 1.0	diese Arbeit
	90	17.9	64.5		
	100	53.8	21.5		
(3)	90-120			27.4	[5]
(4)	80-100		•	26.5	[5]

Führte man die Thermolyse von (1) in Acetylendicarbonsäureester oder Dicyanacetylen als Lösungsmittel durch, so entstand ebenfalls ausschließlich (2). Additionsprodukte der Struktur (5) oder (6), wie sie durch Abfangreaktionen diradikalischer oder dipolarer Zwischenstufen entstehen könnten, waren nicht nach-



weisbar. Auch dieser Befund ist gut vereinbar mit einer konzentrierten Öffnung⁹⁾ aller drei Cyclopropanringe, die nach den Regeln von der Erhaltung der Orbital-symmetrie⁸⁾ als thermische Reaktion erlaubt, als photochemische Reaktion jedoch verboten ist.

Die geringe Ausbeute (3 - 5%) bei der photochemischen Darstellung von (1) aus Pentacyclo[3.3.2.0^{2,4}.0^{3,7}.0^{6,8}]decen-9 (Snouten) (7) legte die Vermutung nahe, daß die Bildungsreaktion unter den angewandten Bedingungen¹⁰⁾ reversibel sein könnte. Daher wurde eine gereinigte Probe von (1) in Pentan-Lösung unter



den gleichen Bedingungen bestrahlt wie (7). Nach 9 Stdn. waren ca. 60% des eingesetzten (1) verschwunden, die Hauptmenge hatte sich zu einem polymeren Material umgesetzt. Der verbliebene niedermolekulare Anteil enthielt 86% (1) und 14% (7). Somit ist eine photochemische Isomerisierung von (1) möglich, sie führt jedoch nicht wie die Thermolyse zu (2), sondern zurück zum Snouten (7); dabei tritt wahrscheinlich wie auch bei der Bildung von (1) das 1.3-Diradikal (8a)¹¹⁾ als Zwischenstufe auf. Es war noch zu prüfen, ob die Rückreaktion von (1) zu (7) unter den Darstellungsbedingungen für (1), d.h. in Gegenwart eines ständigen Überschusses an (7), wirklich eine Rolle spielt. Dazu wurde eine Probe des Dideuteriosnoutens (9)¹²⁾ solange bestrahlt, bis das Verhältnis (9) zu Produkt 1 : 8 betrug (50 Stdn.). Das isolierte Produkt war einheitlich das Dideuteriodiademan (10), auch das zurückgewonnene Ausgangsmaterial hatte die gleiche Deuteriumverteilung wie das eingesetzte (9)¹³⁾, d.h. unter diesen Bedingungen konnte die Rückreaktion nicht zum Tragen kommen. Bei schneller reversibler Bildung von (10) wäre eine weitgehende Verschmierung der Deuteriummarkierung über alle Positionen des Produktes und des Ausgangsmaterials zu erwarten gewesen. Dieses Ergebnis ist verständlich, da (9) wegen seines höheren Extinktionskoeffizienten¹⁰⁾ und seines ständigen Überschusses mindestens 98% les nutzbaren

Lichtes absorbiert.

Anmerkungen und Literatur

[*] Systematischer Name: Hexacyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,9}.0^{5,7}.0^{8,10}]decan

- 1) Auszugsweise vorgetragen auf der Westdeutschen Chemiedozenten-Tagung in Heidelberg, 10.4. - 14.4.1972. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Fa. BASF, Ludwigshafen, unterstützt.
- 2) vgl. L.T.Scott u. M.Jones, Chem. Rev. 72, 181 (1972); S.Masamune u. N.Darby, Accounts Chem. Research 5, 272.
- 3) A.de Meijere, D.Kaufmann u. O.Schallner, Angew. Chem. 83, 404 (1971); Angew. Chem. Internat. Ed. 10, 417 (1971).
- 4) Zur Bezeichnungsweise σ -Trishomobenzol vgl.: H.W.Whitlock u. P.F.Schatz, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3837 (1971).
- 5) H.Prinzbach u. D.Stusche, Helv. Chim. Acta 54, 755 (1971).
- 6) Beispielsweise ist das cis-Trioxa-tris- σ -homobenzol erheblich stabiler als der Kohlenwasserstoff (1): E.Vogel, H.J.Altенbach u. C.D.Sommerfeld, Angew. Chem. 84, 986 (1972); Angew. Chem. Internat. Ed. 11, 939 (1972); R.Schwesinger u. H.Prinzbach, Angew. Chem. 84, 990 (1972); Angew. Chem. Internat. Ed. 11, 942 (1972).
- 7) Die Reaktion wurde in Hexadeuteriobenzol-Lösung NMR-spektroskopisch verfolgt.
- 8) R.B.Woodward u. R.Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. Internat. Ed., 8, 781 (1969).
- 9) Die Tatsache, daß die Abfangprodukte (5) oder (6) nicht nachgewiesen wurden, schließt das Auftreten diradikalischer oder dipolarer Zwischenstufen nicht streng aus. Vgl. auch l. c. [5].
- 10) UV-Spektrum (n-Pentan): (9) $\epsilon_{200} = 4200$, (1) $\epsilon_{200} = 640$
- 11) vgl. hierzu: G.Kaupp, Angew. Chem. 83, 361 (1971); Angew. Chem. Internat. Ed. 10, 340 (1971).
- 12) L.A.Paguette u. J.C.Stowell, J. Amer. Chem. Soc. 93, 2459 (1971).
- 13) Innerhalb der Meßgenauigkeit einer NMR-Intensitätsmessung.