

DIE GLEICHGEWICHTSLAGEN ZWISCHEN 1,8-CIS- UND 1,8-TRANS-FORMEN EINIGER BICYCLO[6,2,0]-DECANE.

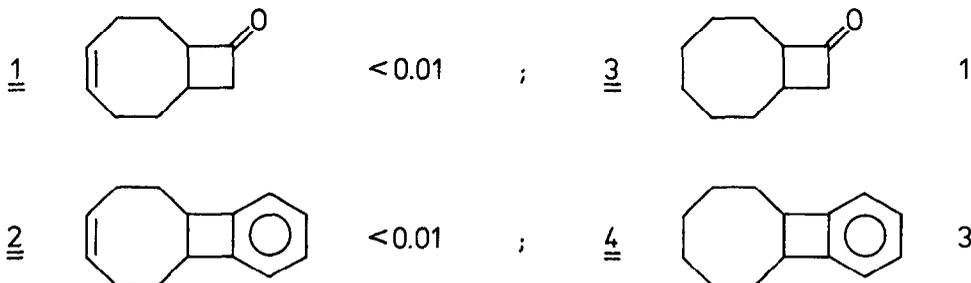
I. Heise, J. Leitich[†], G. Schomburg, und H. Sprintschnik

Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Stiftstr. 34-36
 D-4330 Mülheim a.d. Ruhr

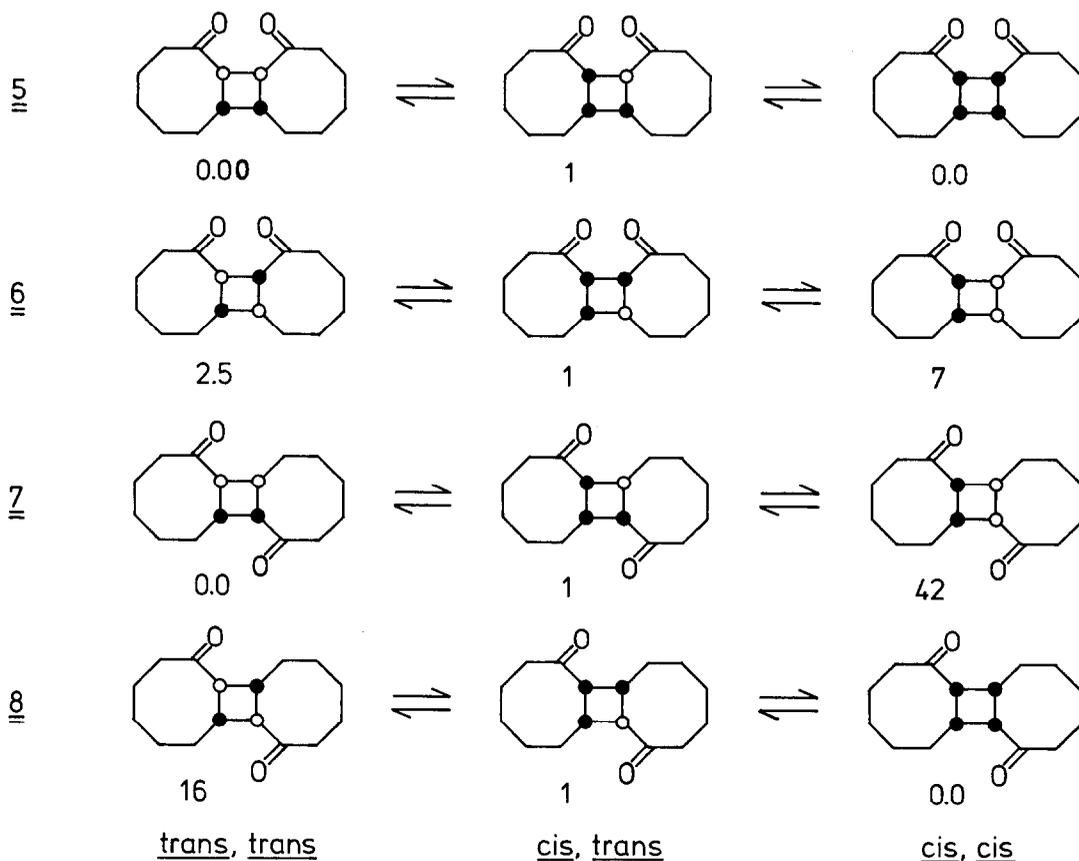
Zwei gesättigte Kohlenstoffringe können cis oder trans an einander kondensiert sein; den Stereochemiker interessieren die Energieunterschiede bzw. Gleichgewichtslagen zwischen den beiden Formen. Unseres Wissens sind solche Daten für Systeme, die einen Vier- und einen Achtring an einander kondensiert aufweisen, noch nicht bestimmt worden. Wir untersuchten daher die Lage des cis/trans-Gleichgewichtes einiger solcher Systeme, 1-8¹⁾. Die Gleichgewichte stellten wir durch basische Katalyse²⁾ ein und bestimmten nach Entfernen des Katalysators ihre Lage durch GLC. Die Tabellen I und II fassen die Ergebnisse zusammen. Die Gleichgewichte wurden im allgemeinen von jeweils beiden bzw. allen drei Seiten eingestellt, außer von cis-, cis-5 und cis-, cis-8, welche uns nicht zur Verfügung standen.

Man erkennt aus den Tabellen, daß in 9-Keto- (System 3, cis/trans = 1), Δ 9- (System 4, cis/trans = 3) und 2-Keto- (System 6, cis/trans = $(7/2.5)\bar{2}$ = 1.67; Systeme 7-8, cis/trans = $(42/16)\bar{2}$ = 1.62)³⁾-bicyclo-[6,2,0]-decanen cis- und trans-Formen in vergleichbaren Mengen im Gleichgewicht vorliegen, der Unterschied in den Freien Enthalpien beider Formen somit gering ist und die cis-Form leicht begünstigt ist. Dies sollte auch für den gesättigten Stammkörper Bicyclo-[6,2,0]-decan gelten, da Abschätzungen zufolge die Differenzen der Spannungsenergien zwischen cis und trans im Stammkörper ähnlich wie in den untersuchten modifizierten Systemen sein sollten.

Völlig anders wirkt die Einführung einer Doppelbindung in Δ 4, wie die Systeme 1 und 2 lehren. Dann ist die trans-Form gegenüber der cis-Form stark begünstigt. Dreiding-Modelle zeigen, daß, anders als bei Abwesenheit der Δ 4-Doppelbindung, bei ihrer Anwesenheit die cis-Form notwendig zwei ekliptisch angeordnete Bindungen im Achtring aufweist (wenn nicht unter Aufwendung



Tab. I: cis/trans-Verhältnisse im thermischen Gleichgewicht



Tab. II: Relative Gleichgewichtskonzentrationen der Epimeren in den Systemen $\underline{5}$ bis $\underline{8}$

von Valenzwinkelspannung diese Anordnung gemildert wird), die trans-Form hingegen keine ausgeprägten Spannungen im Achtring. Dies erklärt den Effekt ohne weiteres.

Zahlreiche der cis/trans-Verhältnisse in Tab. II weichen von dem o.a. Wert 1.67 oder 1.62 erheblich ab. Diese Abweichungen sind ausnahmslos auf cis-Anordnungen einer Carbonylgruppe und des vicinal zu ihr stehenden Astes des anderen, ihr gegenüber liegenden Achtrings zurückzuführen. Solche cis-Anordnungen bewirken durch ihre sterische Pressung eine Destabilisierung relativ zu den entsprechenden trans-Anordnungen; die Abweichungen geben ein Maß für diese Destabilisierung.

- 1) Darstellung der Verbindungen: $\underline{3}$: R. Montaigne und L. Chosez, *Angew. Chem.* **80**, 194 (1968). $\underline{4}$: P.G. Gassman und H.P. Benecke, *Tetrahedron Lett.* 1969, 1089. $\underline{6}$: G.L. Lange und E. Neidert, *Tetrahedron Lett.* 1971, 4215. $\underline{1,2,5,7,8}$: I. Heise, J. Leitich und H. Sprintschnik, Veröffentlichung in Vorbereitung. $\underline{1}$ aus cis-,trans- bzw. cis-,cis-cyclooctadien(1,5) (A bzw. B) mit Dichlorketen analog zu $\underline{3}$, $\underline{2}$ aus A bzw. B und Benzyn analog zu $\underline{4}$. $\underline{5,7,8}$ durch thermische Dimerisation von trans-Cyclooctenon(2) (P.E. Eaton und K. Lin, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 2087 (1964)). Alle Verbindungen gaben befriedigende spektrale und analytische Daten.
- 2) Reaktionsbedingungen: $\underline{1}$ und $\underline{3}$: KOTbu in HOTbu, 8 Std. 70°C. $\underline{2}$ und $\underline{4}$: KOTbu in DMSO, 4 Std. 150°C. $\underline{5}$ bis $\underline{8}$: NaOCH₃ in Methanol, 4 Tage 25°C. Keine weiteren Änderungen der Isomerenverhältnisse bei Verlängerung der Reaktionsdauer.
- 3) Bei Annahme gleicher Freier Enthalpien von cis-,trans- $\underline{7}$ und cis-,trans- $\underline{8}$.

(Received in Germany 28 June 1978; received in UK for publication 18 July 1978)