

KINETIK DER THERMISCHEN UMLAGERUNG CYCLOPROPYL-  
UND METHYLSUBSTITUIERTER BICYCLO[2. 2. 0.]HEXANE UND 1, 5-HEXADIENE <sup>[++]</sup>

Dieter Kaufmann und Armin de Meijere <sup>[+]</sup>

Organisch-Chemisches Institut der Universität, Tammannstr. 2, D-3400 Göttingen

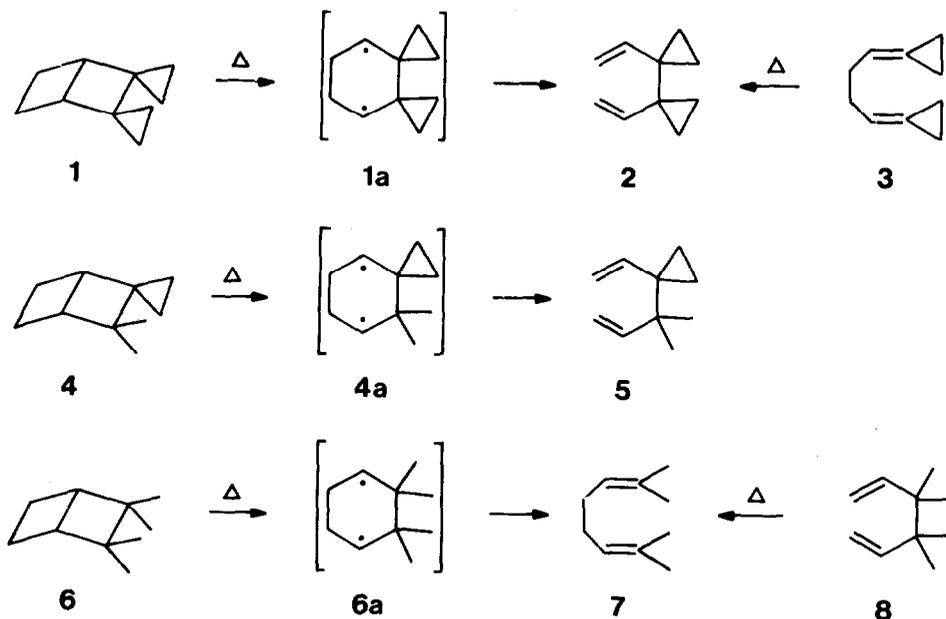
Das Sesselkonformere oder auch andere Konformationen des 1,4-Cyclohexadiyls spielen mit Sicherheit eine tragende Rolle bei der Automerisierung des Bicyclo[2. 2. 0.]hexans, seiner Isomerisierung zum 1,5-Hexadien und bei Cope-Umlagerungen von 1,5-Hexadienen <sup>[1, 2]</sup>. Kinetische Messungen haben gezeigt, daß sich dieses intermediäre Diradikal durch geeignete Substituenten stabilisieren läßt.

Auch eine Wechselwirkung von Radikalzentren mit  $\alpha$ -ständigen Cyclopropylgruppen ist theoretisch möglich und experimentell nachgewiesen worden <sup>[3]</sup>. Diese Stabilisierung sollte besonders groß sein in einem starren System, in dem die Dreiringebene und die Achse des Radikal-p-Orbitals parallel oder nahezu parallel sind. Die Spiroanellierung von zwei Cyclopropylgruppen an das Bicyclo[2. 2. 0.]hexan führt zu dem Modellsystem 1 <sup>[4]</sup>, in dem diese Bedingung und eine weitere wichtige Voraussetzung erfüllt sind: Die Spirocyclopropylgruppen erhöhen die Ringspannung des Gesamtsystems nicht maßgeblich über die Spannungsenergiesumme der Einzelringe hinaus <sup>[5]</sup>, so daß bei der Umlagerung von 1 keine schwer abschätzbare Zusatzspannungsenergie <sup>[6]</sup> frei werden und die aus kinetischen Messungen zu gewinnende Stabilisierungsenergie des 1,4-Cyclohexadiyls verfälschen kann.

Da geeignete Substituenten auch Cope-Umlagerungen von 1,5-Hexadienen über Diradikal-Zwischenstufen verlaufen lassen, sollten kinetische Untersuchungen an den Modellverbindungen 2 und 3 <sup>[4]</sup> ebenfalls Aussagen über die Radikalstabilisierung durch Cyclopropylgruppen zulassen.

Zum Vergleich wurden die entsprechend methylosubstituierten Bicyclo[2. 2. 0.]hexane 4, 6 <sup>[4]</sup> bzw. 1,5-Hexadiene 5, 7 und 8 <sup>[4]</sup> herangezogen, da die geminalen Dimethylgruppierungen etwa die gleichen sterischen Verhältnisse schaffen wie die Spirocyclopropylgruppen.

Sämtliche kinetischen Messungen (s. Tab. 1) wurden in der Gasphase in einem laminaren Strömungssystem mit Reaktor aus silyliertem Pyrex-Glas <sup>[7]</sup> durchgeführt. Unter den angegebenen Bedingungen verliefen alle untersuchten Reaktionen nach einem Zeitgesetz



Tab. 1. Kinetische Daten der Umlagerungsreaktionen einiger Bicyclo[2.2.0.]hexan- und 1,5-Hexadien-Derivate

Edukt	Produkt	T-Bereich [°C]	log A	E <sub>a</sub> [kcal/mol]	Lit.
<u>1</u>	<u>2</u>	200 - 247	10.90	35.2 ± 0.6	diese Arbeit
		130 - 210	10.40	36.0 ± 1.0	[8]
<u>4</u>	<u>5</u>	254 - 299	11.05	39.4 ± 1.1	diese Arbeit
<u>6</u>	<u>7</u>	282 - 340	10.89	40.9 ± 0.8	diese Arbeit
		258 - 315	10.96	39.5 ± 0.6	[9]
<u>3</u>	<u>2</u>	210 - 259	9.57	26.2 ± 0.7	diese Arbeit
		80 - 150	9.95	24.8 ± 0.2	[10]
<u>8</u>	<u>7</u>	205 - 253	12.62	33.3 ± 1.2	diese Arbeit
		217 - 282	11.13	34.6 ± 0.2	[11]
			11.10	35.5	[12]

erster Ordnung.

Beim Vergleich der kinetischen Daten der verschiedenen Bicyclo[2.2.0.]hexan-Derivate (s. Tab. 1) ist zu bemerken, daß die präexponentiellen Faktoren aller dieser Umlagerungen weitgehend übereinstimmen, ein Zeichen dafür, daß die Mechanismen nicht grundlegend verschieden sein können<sup>[13]</sup>. Die Daten der neuen Verbindungen 1, 4, 6 und des 9-Nortwistbrendans<sup>[9]</sup> sind zwangloser mit dem auch von anderen Autoren<sup>[1]</sup> favorisierten zweistufigen Verlauf über ein 1,4-Cyclohexadiyl als mit einer synchronen [ $\sigma_{2a} + \sigma_{2s}$ ]-Cycloreversion<sup>[14]</sup> zu erklären. Während die Aktivierungsenergie von 1 nur 0.8 kcal/mol niedriger ist als die der Stammverbindung, liegt diejenige des 2,2,3,3-Tetramethyl-Derivates 6 um 4.9 kcal/mol höher. Offenbar wird durch die Alkylsubstituenten in 2,3- (bzw. 5,6)-Position<sup>[15]</sup> das Erreichen des ersten Übergangszustandes sterisch erschwert; denn nach Spaltung der C<sup>1</sup>-C<sup>4</sup>-Bindung bewegen sich diese Substituenten in ekliptischer Anordnung aufeinander zu. Dieser rein sterische Einfluß sollte für die Spirocyclopropylgruppen in 1 und 4 sehr ähnlich sein. Deshalb ist die Differenz der E<sub>a</sub>-Werte von 5.7 kcal/mol zwischen 1 und 6 ein direktes Maß für die Stabilisierung des intermediären 1,4-Cyclohexadiyls 1a durch  $\alpha$ -ständige Cyclopropylgruppen, dabei müssen allerdings eventuelle Konformationsunterschiede zwischen 1a und 6a berücksichtigt werden. Während 6a mit Sicherheit in der Sesselkonformation vorliegt, könnte 1a eine verdrehte Sesselkonformation bevorzugen, wobei die Erhöhung der Konformationsenergie durch den Energiegewinn wegen besserer Überlappung zwischen den Radikal-p-Orbitalen und den Cyclopropyl-Walsh-Orbitalen überkompensiert wird. Die Hälfte von 5.7 kcal/mol (= 2.85 kcal/mol) ist somit ein unterer Grenzwert für die Stabilisierung eines Radikalzentrums durch eine  $\alpha$ -ständige Cyclopropylgruppe bei optimaler Anordnung. Dieser Wert wird in 4a mit 1.5 kcal/mol für eine Cyclopropylgruppe nicht einmal erreicht, weil 4a wie 6a die unverdrehte Sesselform bevorzugen dürfte.

Die Aktivierungsenergie des 9-Nortwistbrendans<sup>[9]</sup>, die mit 39.5 kcal/mol um 3.5 kcal/mol höher ist als die des Stammsystems, liefert ein weiteres Argument für die 1,4-Diradikal-Hypothese. Wegen der Ringbrücke kann das in diesem System entstehende 1,4-Cyclohexadiyl nicht die energetisch günstigere Sesselkonformation einnehmen, die Energie des ersten Übergangszustandes wird dadurch erhöht.

Die kinetischen Daten der Cope-Umlagerungen des 1,5-Diens 3 und des 1,2,6,7-Octatetraens<sup>[10]</sup> (s. Tab. 1) sind sehr ähnlich, für beide liegen die Aktivierungsenergien deutlich unter derjenigen des Stammsystems. Da für letzteres ein 1,4-Cyclohexadiyl als Zwischenstufe experimentell nachgewiesen werden konnte<sup>[10]</sup>, dürfte auch die Isomerisierung von 3 zu 2 wie die von 1 über das Diradikal 1a verlaufen. Jedoch ist der beobachtete kinetische Effekt bei 3 nicht nur auf eine Stabilisierung dieser Zwischenstufe, sondern z. T. auch auf die erhebliche Abnahme der Spannungsenergie bei Erreichen des ersten Übergangszustandes zurückzuführen. Daher ist die Differenz der E<sub>a</sub>-Werte

von 3 und 8 größer als die von 1 und 6. Allerdings dürfte die Umlagerung des 3,3,4,4-Tetramethylhexa-1,5-diens (8) wie diejenige des 3,3-Dimethylhexa-1,5-diens [<sup>11</sup>] und des Stammsystems nach dem bekannten Synchronmechanismus [<sup>1</sup>] verlaufen. Dabei stabilisieren die Methylgruppen den sesselförmigen Übergangszustand jeweils um rd 1 kcal/mol, sofern sie äquatorial angeordnet sind [<sup>11</sup>].

#### Literaturzitate und Anmerkungen

- [+] Korrespondenzautor, neue Adresse: Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13
- [++] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Me 405/7/9/11) und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.
- [1] Vgl. R. Wehrli, H. Schmid, D. Bellus, H.-J. Hansen, Helv. Chim. Acta 60, 1325 (1977) und dort zit. Lit..
- [2] M. J. S. Dewar, G. P. Ford, M. L. McKee, H. S. Rzepa, L. E. Wade, J. Am. Chem. Soc. 99, 5069 (1977).
- [3] J. C. Martin, J. W. Timberlake, J. Am. Chem. Soc. 92, 978 (1970).
- [4] D. Kaufmann, A. de Meijere, Tetrahedron Lett. 1978, voranstehende Mitteilungen.
- [5] Vgl. K. B. Wiberg, R. A. Fenoglio, J. Am. Chem. Soc. 90, 3395 (1968); R. B. Turner, P. Goebel, R. J. Mallon, W. von E. Doering, J. F. Coburn jr., M. Pomerantz, ebenda 90, 4315 (1968).
- [6] Vgl. W. R. Roth, K. Enderer, Liebigs Ann. Chem. 730, 82 (1969).
- [7] Vgl. L.-U. Meyer, A. de Meijere, Chem. Ber. 110, 2561 (1977).
- [8] C. Steel, R. Zand, P. Hurwitz, S. G. Cohen, J. Am. Chem. Soc. 86, 679 (1964).
- [9] R. Askani, L.-U. Meyer, A. de Meijere, unpublizierte Ergebnisse.  
Wir danken Herrn Prof. Askani für die Überlassung einer Probe.  
Vgl. R. Askani, W. Schwertfeger, Chem. Ber. 110, 3046 (1977).
- [10] W. R. Roth, M. Heiber, G. Erker, Angew. Chem. 85, 511 (1973);  
Angew. Chem. Internat. Ed. Engl. 12, 504 (1973).
- [11] H. M. Frey, R. K. Solly, Trans. Faraday Soc. 65, 1372 (1969).
- [12] V. Toscana, W. von E. Doering, unpublizierte Ergebnisse, zitiert in [13].
- [13] H. E. O'Neal, S. W. Benson, J. Phys. Chem. 71, 2903 (1967).
- [14] Vgl. M. J. Goldstein, M. S. Benzon, J. Am. Chem. Soc. 94, 5119 (1972) und dort zit. Lit..
- [15] Vgl. A. Sinnema, F. van Rantwijk, A. J. de Koning, A. M. van Wijk, H. van Bekkum, Tetrahedron 32, 2269 (1976).

(Received in Germany 19 December 1978)