

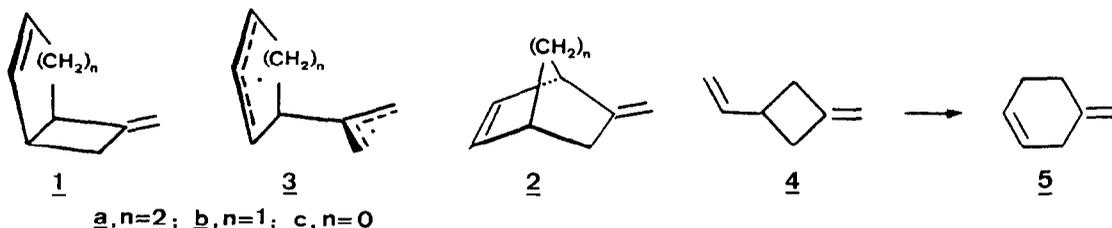
ENTARTETE UND STRUKTURELLE THERMISCHE UMLAGERUNG VON
 7-METHYLENBICYCLO[4.2.0]OCT-2-EN¹

D. Hasselmann* und P.-J. Rissing

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität, 4630 Bochum

Besides a structural isomerization to 2a the title compound 1a undergoes a faster automerization as shown by D-labelling; the change in the ratio of rearrangements of 1a to ring contracted 1b points to conformational effects in the reorganizations of 1a.

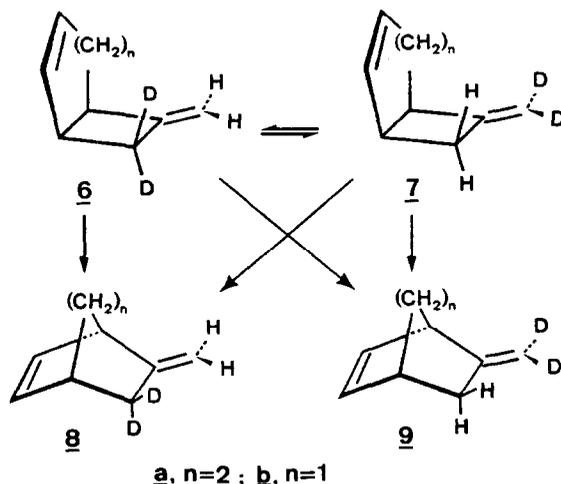
Mono- und bicyclische Systeme, die die strukturellen Voraussetzungen für alternative formal sigmatrope Kohlenstoffverschiebungen besitzen, sind Gegenstand intensiver experimenteller^{2,3} und theoretischer⁴ Untersuchungen. Während die Thermolyse von 1c (\equiv 2c) nur unter Cycloreversion zu 5-Methylen-1,3-cyclohexadien⁵ führt, unterliegt das bicyclische 1,5-Hexadien 1b thermisch sowohl einer Strukturisomerisierung zu 2b als auch einer langsameren degenerierten Methylen-cyclobutan-Umlagerung⁶. Arrhenius-Parameter, Markierungsexperimente⁶ sowie stereochemische Ergebnisse⁷ legen die Beteiligung nicht-äquilibrierender Diradikale wie 3b an den Umlagerungen von 1b nahe. Wir berichten hier über die Thermolyse des ringerweiterten und daher flexibleren 7-Methylenbicyclo[4.2.0]oct-2-en (1a), dessen Reorganisationen offenbar durch konformative Effekte erheblich beeinflusst werden.



Die Thermolyse⁸ von 1a⁹ führt im Temperaturbereich von 184.0 bis 220.0°C irreversibel ausschließlich zu 2a¹⁰, das unter den Reaktionsbedingungen stabil ist¹². Die Arrhenius-Parameter der Strukturisomerisierung 1a→2a, die aus Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung bei sieben Temperaturen erhalten wurden, sind in der Tabelle denjenigen der Umlagerungen 1b→2b⁶ und 4→5¹³ gegenübergestellt. Einblick in das strukturelle Schicksal des wandernden Kohlenstoffs C8 und Aufschluß über eine degenerierte Methylen-cyclobutan-Umlagerung von 1a wurde durch Thermolyse der spezifisch markierten Verbindungen 6a¹⁴ bzw. 7a¹⁵ erhalten. Unter den angeführten Thermolysebedingungen wandeln sich 6a und 7a wechselseitig ineinander um und isomerisieren jeweils zu einem Gemisch von 8a und 9a.

Das Gleichgewicht 6a⇌7a und das Verhältnis 8a/9a wurde nach PGC-Trennung der Strukturisomeren ¹H-NMR-spektroskopisch¹⁶ anhand der Intensitäten der C9-Protonensignale [1a: δ (ppm) = 4.8 (m, 9Z-H und 9E-H); 2a: δ (ppm) = 4.75 (q, 9Z-H) und 4.55 (q, 9E-H)] bestimmt. Die Gleichgewichtskonstante der Automerisierung, $K = \frac{6a}{7a} = 1.10 \pm 0.01$ (220.0°C, von beiden Seiten eingestellt) zeigt den erwarteten Isotopeneffekt¹⁷. Die Annäherung an das Gleichgewicht, die von 7a ausgehend verfolgt wurde, gehorcht in guter Näherung der Kinetik einer reversiblen Reaktion 1. Ordnung und läßt sich

mit den angeführten Aktivierungsparametern (Tabelle) beschreiben.



Da die Geschwindigkeit der Automerisierung die der Strukturisomerisierung übertrifft, wird die Reaktion $7a \rightarrow 8a + 9a$ mit der Zeit scheinbar langsamer. Dies Verhalten beruht auf einem sekundären kinetischen Isotopeneffekt, der mit zunehmender Bildung von $6a$ vermehrt zum Tragen kommt. Gleiches gilt in umgekehrten Sinn (Beschleunigung), wenn von $6a$ ausgegangen wird. Die Geschwindigkeiten der Strukturisomerisierung von $7a$ wurden daher durch Extrapolation auf die Zeit Null gewonnen. So erhaltene Geschwindigkeitskonstanten und die daraus abgeleiteten Arrhenius-Parameter stehen in gutem Einklang mit denen des unmarkierten $1a$ (Tabelle). Von jeder Seite überwiegt bei der Strukturisomerisierung das Produkt einer formal [1,3]-sigmatropen Kohlenstoffverschiebung über das einer formalen [3,3]-Wanderung: $6a \rightarrow 8a/9a = 1.21 \pm 0.02$; $7a \rightarrow 9a/8a = 1.19 \pm 0.02$ (bei $t = 0$).

Tabelle Aktivierungsparameter und Umlagerungsgeschwindigkeiten

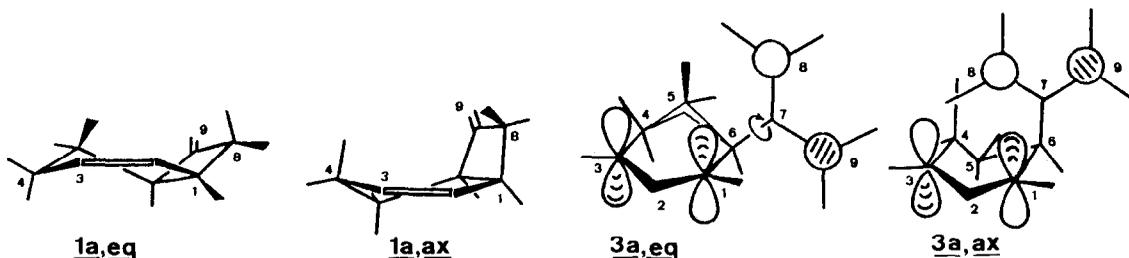
Umlagerung	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$\log (A/s^{-1})$	$10^6 k/s^{-1}$ b)	Lit.
$1a \rightarrow 2a$	$164.3 \pm 0.6^a)$	$13.12 \pm 0.07^a)$	9.59	
$1b \rightarrow 2b$	165.5 ± 0.5	13.71 ± 0.05	27.7	6
$4 \rightarrow 5$	149.3 ± 1.7	12.70 ± 0.19	168.0	13
$7a \rightarrow 6a$	159.2 ± 1.8	12.80 ± 0.20	17.0	
$7b \rightarrow 6b$	173.3 ± 1.9	13.62 ± 0.20	3.12	6
$7a \rightarrow 8a + 9a$	162.5 ± 0.8	12.92 ± 0.09	9.66	
$7b \rightarrow 8b + 9b$	163.5 ± 0.5	13.49 ± 0.05	27.8	c)

a) Standardabweichungen aus "least squares"-Behandlung; b) bei 200.0°C , berechnet aus Arrhenius-Gleichung; c) D.Hasselmann (1975).

Zur Interpretation dieser Ergebnisse müssen in Analogie zu denen von $1b^{6,7}$ mehrere mechanistische Optionen in Betracht gezogen werden, vor allem: 1. Weitgehend gleichwertige Konkurrenz zwischen einer konzertierten [1,3]- (z.B. $6a \rightarrow 8a$) und einer konzertierten [3,3]-sigmatropen (Cope-) Umlagerung (z.B. $6a \rightarrow 9a$); 2. Konkurrenz zwischen einem konzertierten [1,3]-sigmatropen Prozeß und einem diradikalischen Mechanismus, bei dem nach Bruch der C1-C8-Bindung eine äquilibrierte Diradikal-Zwischenstufe vom Typ $3a$ durchlaufen wird und in dem die sigmatrope Geschwindigkeitskon-

stante der Strukturisomerisierung nur ein Neuntel der Diradikal-bildenden Geschwindigkeitskonstante beträgt; 3. Lösung der C1-C8-Bindung unter Bildung nicht-äquilibrierender Diradikale die mit der Präferenz C1-C9 > C3-C8 > C3-C9 cyclisieren.

Die erhaltenen Aktivierungsenergien der Automerisierung $7a \rightarrow 6a$ sowie der Strukturisomerisierung $1a \rightarrow 2a$ entsprechen denen, die man für einen Prozeß unter Beteiligung hypothetischer Diradikale vom Typ $3a$ erwartet⁷. Ihre Werte übertreffen die Aktivierungsenergie der Reaktion $4 \rightarrow 5$ um 10 kJ mol^{-1} . Für letztere Transformation wurde nur ein nicht-konzertierter Mechanismus ernsthaft in Erwägung gezogen¹³. Gleiches gilt für die Methylencyclobutan-Umlagerung^{3e}, den begünstigsten Reaktionsweg von $1a$. Konzertierte [3,3]-sigmatrope Kohlenstoffverschiebungen scheinen sehr empfindlich auf strukturelle Parameter zu reagieren^{3,6,7}. Für $1a$ stellt die [3,3]-Umlagerung den langsamsten Reaktionsweg dar. Eine signifikante Beteiligung einer konzertierten Cope-Umlagerung in $1a$ scheint auch aufgrund geometrischer Faktoren¹⁸ wenig wahrscheinlich. Akzeptiert man die zweite mechanistische Alternative, Konkurrenz einer konzertierten [1,3]-Umlagerung mit einem äquilibrierten Diradikal, so verlangen die experimentellen Daten, daß bei 220°C $k_{\text{rad}}/k_{\text{kon}} = 9$ und $\Delta G_{\text{kon}}^\ddagger - \Delta G_{\text{rad}}^\ddagger > 9 \text{ kJ mol}^{-1}$ beträgt. Eine orbitalsymmetrie-kontrollierte energetische Hilfe kann daher auch hier sowohl im Rahmen der Formulierung von Woodward-Hoffmann als auch von Berson-Salem weitgehend ausgeschlossen werden¹⁹.



Als plausible mechanistische Möglichkeit verbleibt ein Reaktionsverlauf unter Beteiligung nicht-äquilibrierender Diradikale $3a$ für alle drei Umlagerungen von $1a$. Im Gegensatz zu $1b$ und $3b$ weisen Dreiding-Modelle auf zwei Vorzugskonformationen für $1a$ und $3a$ hin, eine pseudo-äquatoriale ($1a,eq$ und $3a,eq$) und eine pseudo-axiale ($1a,ax$ und $3a,ax$), die ineinander überführbar sind. Während $1a,eq$ nur geringfügig stabiler als $1a,ax$ sein sollte, sollten die Diradikal-Konformere $3a,eq$ und $3a,ax$ recht unterschiedliche Eigenschaften besitzen²⁰. Rotation um die C6-C7-Bindung sollte in $3a,ax$ insbesondere durch H_{endo}^4 erheblich mehr behindert sein als in $3a,eq$. Eine ausgeprägtere Beteiligung von Diradikalen $3a,eq$, gebildet aus $1a,eq$ oder durch Ringinversion aus $3a,ax$, sollte die entartete Umlagerung begünstigen, während Diradikale $3a,ax$ in geringerem Maße aber bevorzugt zur Strukturisomerisierung unter formaler [1,3]-Umlagerung führen sollten.

Diese Argumente werden experimentell gestützt: Obwohl thermodynamisch benachteiligt, ist die Automerisierung von $7a$ bei 200°C 1.76 mal schneller als die strukturelle Isomerisierung zu $9a$ und $8a$. Dieses Ergebnis für $7a$ steht im Gegensatz zu dem des ringverengten $7b$, in dem die strukturelle Umlagerung, $7b \rightarrow 9b + 8b$, die Automerisierung, $7b \rightarrow 6b$, um einen Faktor 8.9 übertrifft (Tabelle). Vergleicht man die Resultate von $7a$ mit denen von $7b$, so scheinen die angeführten konformativen Effekte bei $1a$ für den Wechsel im Verhältnis der Umlagerungen um einen Faktor von 15.7 verantwortlich zu sein.

Anzeichen für ausgeprägte elektronische Effekte sind in den Reorganisationen von 1a und 1b nicht offensichtlich^{19b}. Ungeklärt ist jedoch die Frage, ob das Schicksal der hypothetischen Diradikale 3 nur durch die relativen Geschwindigkeiten von Ringschluß, Rotation und Inversion in Zwischenstufen, die sich in flachen Energieminima befinden, bestimmt wird, oder ob unabhängige Reaktionswege über diradikaloide Übergangszustände zu den Produkten führen²¹.

Literatur und Anmerkungen

1. Nicht-äquilibrierende Diradikale, 4.Mitteilung. Vorgetragen auf der Chemiedozenten-Tagung, Marburg, März 1977. Die Ergebnisse sind der Diplomarbeit (Universität Bochum, 1975) und z.T. der Dissertation (ibid. 1978) von P.-J.Rissing entnommen.- 3.Mitteilung: 5.
2. Übersicht [1,j]-Verschiebungen: Ch.W.Spangler, Chem.Rev. 76, 187 (1976).
3. Bezüglich neuerer Beispiele von [1,3]- und [3,3]-Kohlenstoffverschiebungen vgl.: a) J.M.Janusz und J.A.Berson, J.Am.Chem.Soc. 100, 2237 (1978); b) R.Bishop, W.Parker und I.Watt, Tetrahedron Lett. 1977, 4345; c) J.Japenga, M.Kool und G.W.Klump, ibid. 1975, 1029; d) S.J.Rhoads, J.M. Watson und J.G.Kambouris, J.Am.Chem.Soc. 100, 5151 (1978); e) J.J.Gajewski, ibid. 98, 5254 (1976); f) M.P.Schneider und B.Csacsko, J.C.S.Chem.Comm. 1978, 964.
4. W.W.Schoeller, J.Am.Chem.Soc. 99, 5919 (1977); S.Inagaki, H.Fujimoto und K.Fukui, ibid. 98, 4693 (1976); S.Inagaki, T.Minato, H.Fujimoto und K.Fukui, Chem.Lett. 1976, 89; A.Gavezzotti und M.Simonetta, Tetrahedron 31, 1611 (1975) und zit.Lit..
5. D.Hasselmann und K.Loosen, Angew.Chem. 90, 641 (1978); Angew.Chem.Int.Ed. 17, 606 (1978).
6. D.Hasselmann, Tetrahedron Lett. 1972, 3645; ibid 1973, 3739.
7. D.Hasselmann, Angew.Chem. 87, 252 (1975); Angew.Chem.Int.Ed. 14, 257 (1975).
8. Statische Gasphase bei ca. 1,5 mbar; Temperaturkonstanz besser $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.
9. R.A.Cormier und W.C.Agosta, J.Am.Chem.Soc. 96, 1867 (1974).
10. 2a wurde durch Wittig-Olefinierung von Bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-on (P.K.Freeman, D.M.Balls und D.J.Brown, J.Org.Chem. 33, 2211 (1968)) synthetisiert und war identisch mit auf anderem Wege (Lit. 11) erhaltenem 2a.
11. K.Alder, S.Hartung und O.Netz, Chem.Ber. 90, 1 (1957); K.Geibel, ibid. 103, 1637 (1970); P.Assmus und M.Klessinger, Tetrahedron 30, 2477 (1974).
12. Bei Temperaturen $>300^{\circ}\text{C}$ unterliegt 2a einer Retro-Diels-Alder-Reaktion zu 5-Methylen-1,3-cyclohexadien und Allen sowie einer langsameren Automerisierung.
13. W.R.Dolbier und G.J.Mancini, Tetrahedron Lett. 1975, 2141.
14. Erhalten durch n-Bu₃SnD-Reduktion von 7,7-Dichlorbicyclo[4.2.0]oct-2-en-7-on (L.Chosez, R.Montaigne, H.Vanlieferde und P.Mollet, Tetrahedron 27, 615 (1971)) und Methylenierung mit CH₂J₂-Mg(Hg).
15. Synthetisiert durch Methylenierung von Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-7-on mit CD₂J₂-Mg(Hg) nach der Methode von D.Hasselmann, Chem.Ber. 107, 3486 (1974).
16. Varian A 60 D und NV 14; quantitative Deuteriumverteilungen beruhen auf wenigstens zwei zu verschiedenen Zeiten gemessenen Sätzen von mindestens jeweils zehn Integralen.
17. Vgl. u.a.: S.H.Dai und W.R.Dolbier, J.Am.Chem.Soc. 94, 3946 (1972); J.J.Gajewski, L.K.Hoffmann und C.N.Shih, ibid. 96, 3705 (1974); W.Kimse und H.J.Murawski, J.C.S.Chem.Comm., 1978, 392 und Lit. 6.
18. In der für eine Cope-Umlagerung günstigsten Konformation von 1a ergibt sich aus Dreiding-Modellen ein Abstand C3-C9 $>4 \text{ \AA}$.
19. a) R.B.Woodward und R.Hoffmann, Angew.Chem. 81, 797 (1969); Angew.Chem.Int.Ed. 8, 781 (1969); b) J.A.Berson und L.Salem, J.Am.Chem.Soc. 94, 8917 (1972); J.A.Berson und R.W.Holder, ibid. 95, 2037 (1973); J.A.Berson, Accounts Chem.Res. 5, 406 (1972).
20. 3a, eq und 3a, ax sollten durch eine Barriere von wenigstens 28,5 kJ mol⁻¹ getrennt sein, der Barriere für die Ringinversion des Cyclohexenyl-Radikals: N.M.DeTannoux und D.W.Pratt, J.C.S.Chem.Comm. 1978, 394.
21. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

(Received in Germany 1 March 1979)