

CIS,TRANS-1,5-CYCLOOCTADIEN  
THERMOLYSE, SPANNUNGSENERGIE UND TRANSANULARE WECHSELWIRKUNGEN <sup>1a)</sup>

Hans-Dieter Martin\*, Michael Kunze und Hans-Dieter Beckhaus <sup>1b)</sup>  
Institut für Organische Chemie der Universität, Am Hubland, D-8700 Würzburg  
Robin Walsh  
Department of Chemistry, University of Reading, Reading, England  
Rolf Gleiter  
Organisch-Chemisches Institut, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Die Thermolyse von cis,trans-1,5-Cyclooctadien wurde untersucht und ein Näherungswert für die Bildungswärme ermittelt. Transanulare  $\pi,\pi$ -Wechselwirkungen wurden photoelektro-nenspektroskopisch studiert.

Während für das trans-Cycloocten Grundzustandsenergie und thermisches Verhalten bekannt sind <sup>2a)</sup>, liegen vergleichbare Daten über 1 nicht vor <sup>2b)</sup>. Jüngste Untersuchungen zur C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>-Hyperfläche <sup>3)</sup> zeigten, daß 1 als Zwischenstufe große Bedeutung zukommt.

Die Thermolyse von 1 <sup>4)</sup> wurde im statischen System im Temperaturbereich zwischen 139 °C und 163 °C untersucht. Die unimolekulare Reaktion ist homogen und von 1.Ordnung. Folgende Geschwindigkeitskonstanten und Arrheniusparameter wurden erhalten:

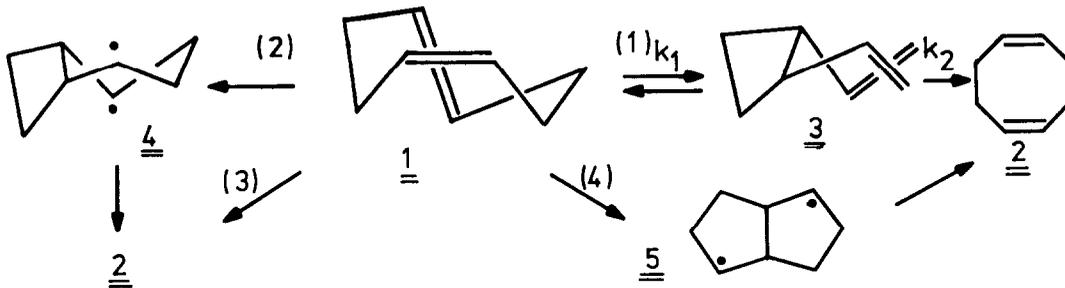
T °C	139.9	143.3	147.4	151.9	157.8	162.8
-ln k s <sup>-1</sup>	9.64	9.38	9.03	8.57	8.05	7.63

$\log(A/s^{-1}) = 12.8 \pm 0.3$ ,  $E_a = 32.0 \pm 0.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -2.8 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H^\ddagger = 31.2 \text{ kcal mol}^{-1}$

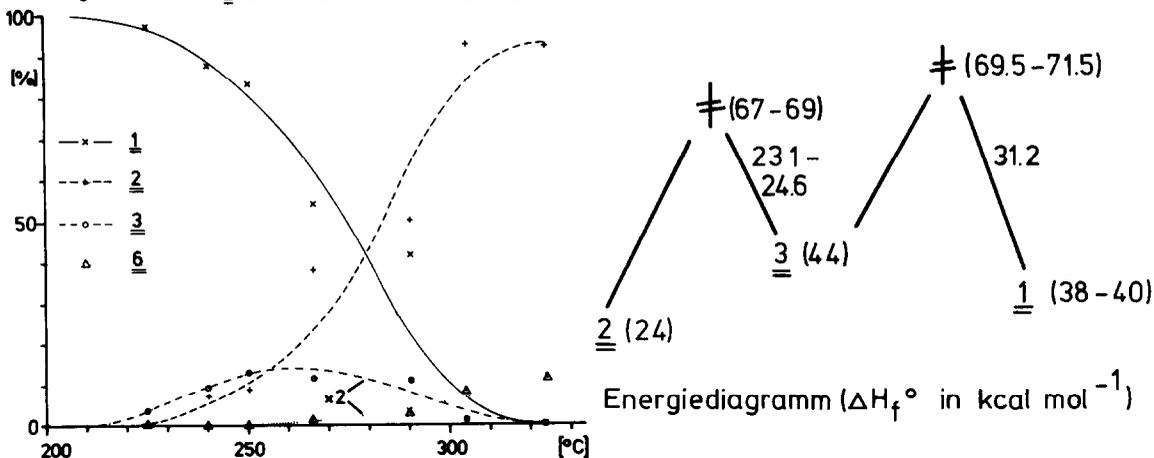
Produkt dieser unimolekularen Isomerisierung ist cis,cis-1,5-Cyclooctadien 2. Was den Reaktionsweg von 1 nach 2 anbetrifft, so sind a priori wenigstens vier Mechanismen vorstellbar: (1) Sessel-Cope-Prozess zu 3 und folgende Boot-Cope-Reaktion zu 2 <sup>3b)</sup>, (2) Ringschluß zum Diradikal 4 und Stabilisierung zu 2 <sup>3a)</sup>, (3) geometrische Isomerisierung 1 zu 2, (4) Ringschluß zum Diradikal 5 und Stabilisierung zu 2.

Sowohl aus den statischen als auch aus Strömungsexperimenten wurden Hinweise darauf erhalten, daß (1) *dominierend* zur Isomerisierung beiträgt. Steady-State-Analyse der Konzentrationen von 3 in der statischen Thermolyse ergibt unter der Annahme von (1):  $\log(k_2/k_1) = -1.9 + 6.7/\theta$  und

mit  $\log(k_1/s^{-1}) = 12.8 - 32.0/\theta$  (siehe oben) folgt  $\log(k_2/s^{-1}) = 10.9 - 25.3/\theta$ .



Dies steht mit den publizierten Daten für  $k_2$ <sup>5)</sup> in ausgezeichnetener Übereinstimmung, und die hier abgeleitete Gasphasenaktivierungsenergie von 25.3 kcal mol<sup>-1</sup> vergleicht sich gut mit dem Lösungswert 23.8 kcal mol<sup>-1</sup>. Die Ergebnisse der Strömungsexperimente von 1 (225 °C - 324 °C, 1.5 s, p = 34 Torr) sind in der Umsatz-Temperatur-Kurve zusammengefaßt, die die temperaturabhängige Bildung von 2, 3 und 4-Vinylcyclohexen 6 anzeigt. Mechanismus (2) ist thermochemisch nahezu ausgeschlossen ( $\Delta H_f^\circ$  (4)  $\approx$  79 kcal mol<sup>-1</sup>), (3) und (4) wären denkbar, erklären aber die Konzentrationen von 3 nicht. Der erste Schritt von (1) ist offensichtlich umkehrbar, denn bei der Strömungsthermolysen von 3 (180 °C, 15 s) entstehen bei vollständigem Umsatz 5.5 % 1. Der Übergangszustand, der von 3 zu 1 führt, liegt also um etwa 2.5 kcal mol<sup>-1</sup> über demjenigen, der von 3 zu 2 führt. Mit bekannten Aktivierungsenthalpien<sup>5)</sup> und Bildungswärmen<sup>7)</sup> läßt sich die Bildungswärme von 1 zu etwa 38 - 40 kcal mol<sup>-1</sup> abschätzen.



1 ist demnach um etwa 14 - 16 kcal mol<sup>-1</sup> gespannter als das cis,cis-Isomer 2. Kraftfeldrechnungen<sup>8)</sup> ergeben für 1 eine Struktur mit einem Torsionswinkel von 136 ° an der trans-Doppelbindung und einer Bildungswärme von  $\Delta H_f^\circ = 37.4$  kcal mol<sup>-1</sup>. 2 ist danach mit einer berechneten Bildungswärme von  $\Delta H_f^\circ = 22.5$  kcal mol<sup>-1</sup> um 14.9 kcal mol<sup>-1</sup> stabiler als 1, in sehr guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert. MINDO/3-Rechnungen liefern einen zu tiefen Wert:

$\Delta H_f^0(\underline{1}) = 27.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Ob die im thermisch angeregten Zustand  $\underline{1} \rightarrow \underline{3}$  vorherrschende transannuläre Wechselwirkung auch in der Grundzustandsgeometrie von  $\underline{1}$ <sup>9,12)</sup> von Bedeutung ist, läßt sich durch Untersuchung des vertikalen Radikalkations von  $\underline{1}$  beantworten. Die vertikalen Ionisationspotentiale  $IP_{1,V} = 8.7 \text{ eV}$ ,  $IP_{2,V} = 9.0 \text{ eV}$  und ihre Differenz  $\Delta IP = 0.3 \text{ eV}$  (siehe Spektrum) vergleichen sich ausgezeichnet mit den Ionisierungsenergien von cis- bzw. trans-Cycloocten ( $IP_{\text{cis}} = 8.98 \text{ eV}$ ,  $IP_{\text{trans}} = 8.69 \text{ eV}$ ,  $\Delta IP = 0.29 \text{ eV}$ <sup>10)</sup>). Die schon beim cis,cis-Cyclooctadien  $\underline{2}$  festgestellte Kompensation von through-bond- und through-space-Wechselwirkung<sup>11)</sup> kann somit auch die gegenüber den Referenzverbindungen praktisch unveränderte Ionisation von  $\underline{1}$  erklären. Eine anschauliche Interpretation der Wechselwirkungen in  $\underline{1}$  geben die in einem Bild zusammengefaßten  $\sigma$ -gekoppelten  $\pi$ -Dichten der beiden höchsten besetzten Orbitale [ $\epsilon_1(\pi)$  und  $\epsilon_2(\pi)$  nehmen je nach Modell folgende Werte an: MINDO/3  $\epsilon_1 = -8.96 \text{ eV}$ ,  $\epsilon_2 = -9.53 \text{ eV}$ ].

