

telliten des Cyclooctatetraens mit der Temperatur verändern: bei Raumtemperatur sind sie ziemlich breit und unaufgelöst. Dagegen sind sie bei -40°C wesentlich schärfner und auch anders verteilt. Die wahrscheinlichste Deutung ist, daß in diesem Verhalten die Verlangsamung eines dynamischen Gleichgewichtes beim Cyclo-

octatetraen zum Ausdruck kommt. Vermutlich handelt es sich dabei um die Verschiebung der Doppelbindungen in einer ebenen Konfiguration (10), doch gibt es für den

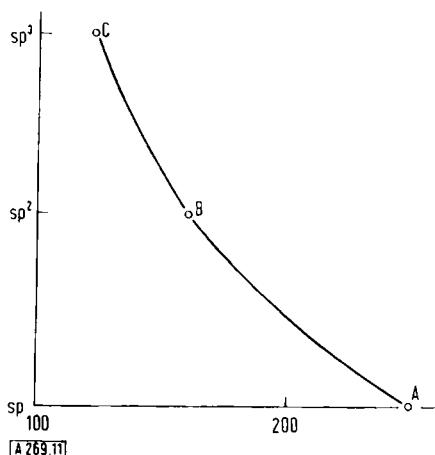
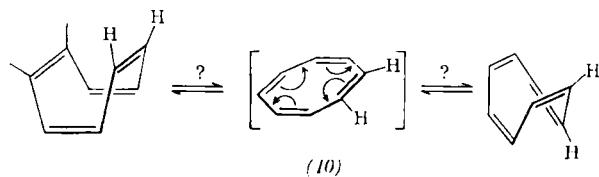


Abb. 11. Abhängigkeit des $J_{13\text{C}-\text{H}}$ -Wertes von der Hybridisierung des ^{13}C -Atoms.

A = Acetylen-Verbindungen

B = Benzol

C = Cyclohexan

Ordinate: Hybridisierung des ^{13}C -Atoms

Abszisse: $J_{13\text{C}-\text{H}}$ [Hz]

Zwischenzustand auch andere Möglichkeiten. Diese Folgerungen aus der Temperaturabhängigkeit der ^{13}C -Satelliten beim Cyclooctatetraen konnten kürzlich durch Untersuchungen beim Fluor-cyclooctatetraen bestätigt werden. Dessen Fluor-Resonanzsignal ändert sich zwischen Raumtemperatur und -80°C in ganz ähnlicher und sehr auffallender Weise [29].

Fast täglich werden neue Anwendungsmöglichkeiten für die Kernresonanzspektroskopie gefunden und dennoch gibt es noch vieles, was eingehender Untersuchung bedarf. Der große Vorteil der Methode ist, daß sie die Klärung schwierigerer und subtilerer Fragen ermöglicht als je ein Verfahren zuvor.

Übersetzt von Dr. H. Grünwald, Heidelberg
Eingegangen am 15. November 1962 [A 269]

[29] D. E. Gwynn u. J. D. Roberts, unveröffentlicht.

Thermische Umlagerungsreaktionen

VON PROF. DR. W. V. E. DOERING [*] UND DR. W. R. ROTH

DEPARTMENT OF CHEMISTRY, YALE UNIVERSITY, NEW HAVEN, CONN. (USA)
UND INSTITUT FÜR ORGANISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT KÖLN

Der Einfluß der Konjugation mit Doppelbindungen und (beim Cyclopropan) der Einfluß der Ringspannung auf die Spaltung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen bei thermischen Umlagerungen wird diskutiert. Insbesondere wird auf die Cope-Umlagerung und die Geometrie ihres Übergangszustandes eingegangen. Die strukturell entartete Cope-Umlagerung des Bicyclo-[5.1.0]octa-2.5-diens wird behandelt, und am Beispiel dieser Verbindung der Begriff der „fluktuierenden Struktur“ erläutert, der im hypothetischen Tricyclo[3.3.2.04.6]-deca-2.7.9-trien seinen extremen Ausdruck findet.

Einleitung

Eines der bekanntesten Beispiele thermischer Umlagerungen ist die Claisen-Umlagerung, bei der Allyläther durch Erhitzen über Dienone in Allylphenole umgewandelt werden. Ein weiteres Beispiel, das hier eingehend behandelt werden soll, ist die Cope-Umlagerung substituierter Hexa-1.5-diene. Schließlich sei an die Umlagerung von Cyclopropan zu Propen und von Cyclobuten zu Butadien durch Erhitzen auf 400°C bzw. 200°C erinnert.

[*] Nach einem Vortrag anlässlich der Verleihung der August-Wilhelm-von-Hofmann-Denkünze der Gesellschaft Deutscher Chemiker in München am 12. September 1962.

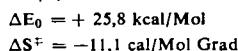
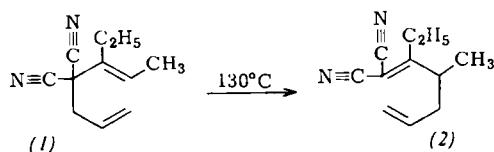
Thermische Umlagerungen können aus zwei Teilschritten bestehend gedacht werden: der Bindungsspaltung – meistens wird eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung geöffnet – und der Rekombination. Dabei ist es charakteristisch, daß der erste Schritt nicht durch Katalysatoren beeinflußt wird und von der Natur des Lösungsmittels unabhängig ist. Daher verlaufen viele Reaktionen dieser Art in der Gasphase ebenso schnell wie in der flüssigen Phase. Die Kinetik ist erster Ordnung. Die zweite Reaktionsstufe verläuft meistens gleichzeitig mit der ersten; in diesen Fällen wird der ganze Prozeß cyclisch und intramolekular.

Einfluß der Konjugation mit Doppelbindungen

Die Aktivierungsenergie der Äthan-Spaltung in zwei Methyl-Radikale beträgt 83,3 kcal/Mol [1]. Der Einfluß der Konjugation der gespaltenen Bindung mit einer Doppelbindung zeigt sich am But-1-en. Dessen Pyrolyse liefert ein Methyl- und ein Allyl-Radikal. Die Aktivierungsenergie ist mit 63,5 kcal/Mol [2] um 21,8 kcal/Mol geringer als für die Äthan-Spaltung. Die Differenz ist ein Maß für die Stabilisierung, die dem Übergangszustand durch die Elektronen-Delokalisierung im Allylrest zuteil wird. Vermutlich ist der Wert von 21,8 kcal/Mol niedriger als die Delokalisierungsenergie eines freien Allyl-Radikals; denn im geschwindigkeitsbestimmenden Übergangszustand einer Reaktion wird nie eine vollkommene Elektronen-Delokalisierung erreicht. Vergleicht man die Aktivierungsenergie für die Spaltung von Methylbromid in ein Methyl-Radikal und ein Bromatom mit der für die Spaltung von Allylbromid in ein Allyl-Radikal und ein Bromatom, so erhält man wieder eine Differenz von 21,8 kcal/Mol [3]; die exakte Übereinstimmung ist jedoch zufällig.

Vergeblich sucht man in der Literatur nach Beispielen, in denen zwei Doppelbindungen das Lösen einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung durch Konjugation erleichtern. Untersuchungen am Hexa-1,5-dien, das sich in zwei Allyl-Radikale spalten sollte, hatten kein klares Ergebnis [4]. Nimmt man an, der Effekt der Doppelbindung sei additiv, dann läßt sich die Aktivierungsenergie für die Spaltung der Bindung zwischen C-3 und C-4 im Hexa-1,5-dien zu 39,7 kcal/Mol (83,3–2×21,8) schätzen, was aber zur Zeit nicht experimentell geprüft werden kann.

Substituierte Hexa-1,5-diene, z. B. (1), werden beim Erhitzen nicht in zwei Allyl-Radikale gespalten, sondern lagern sich um (2). Diese Umlagerung wurde 1940 von Cope [6] entdeckt. Sie hat offenbar eine geringere Aktivierungsenergie als die noch unbekannte Spaltung in zwei Allyl-Radikale. Die Cope-Umlagerung verläuft



[1] T. L. Cottrell: *The Strengths of Chemical Bonds*. Academic Press, New York 1954, S. 201.

[2] A. H. Sehon u. M. Szwarc, *Proc. Roy. Soc. (London)*, Ser. A 202, 263 (1950).

[3] A. MacColl, *J. chem. Physics* 17, 1350 (1949).

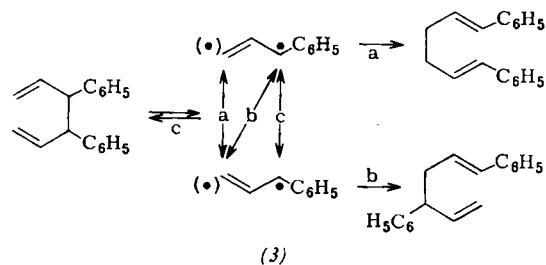
[4] Obwohl kinetische Messungen der Pyrolyse von Hexa-1,5-dien beschrieben wurden [5], ist es zweifelhaft, ob die aus dem Abnehmen der Dien-Konzentration berechnete Aktivierungsenergie von 31,3 kcal/Mol sich auf die Spaltung in zwei Allyl-Radikale oder auf die Summe verschiedener Reaktionen bezieht.

[5] D. J. Ruzicka u. W. A. Bryce, *Canad. J. Chem.* 38, 827 (1960).

[6] A. C. Cope u. E. M. Hardy, *J. Amer. chem. Soc.* 62, 441 (1940); A. C. Cope, C. M. Hofmann u. E. M. Hardy, *ibid.* 63, 1852 (1941); A. C. Cope, K. E. Hoyle u. D. Heyl, *ibid.* 63, 1843 (1941); H. Levy u. C. A. Cope, *ibid.* 66, 1684 (1944); E. G. Foster, A. C. Cope u. F. Daniels, *ibid.* 69, 1893 (1947).

auch in der Gasphase; es war nicht möglich, sie durch Ändern des Lösungsmittels oder mit Katalysatoren zu beschleunigen. Sie ist eine intramolekulare Umlagerung und kinetisch erster Ordnung: eine echte thermische Umlagerung des „no mechanism“-Typs.

Eine Dissoziation in zwei Allyl-Radikale (3), die sich in einem zweiten Schritt auf dreifache Weise (a,b,c) wieder vereinigen könnten, wurde für die Cope-Umlagerung ausgeschlossen. Die Art der Produkte, die stark negative Aktivierungsentropie sowie die für eine Spaltung zu



(3)

niedrige Aktivierungsenergie fordern einen cyclischen, synchronen Prozeß. Anstatt zu dissoziieren, werden die beiden Allyl-Radikale in einem ringförmigen Komplex zusammengehalten. Das zentrale Problem der Umlagerung ist die Natur dieses Komplexes. Wie stark ist die Kraft, die die beiden Allyl-Radikale zusammenhält? Was für eine Geometrie hat der Komplex? Wie sind die beiden Allyl-Radikale relativ zueinander angeordnet? Abb. 1 zeigt das Energieprofil der Pyrolyse von Hexa-1,5-dien.

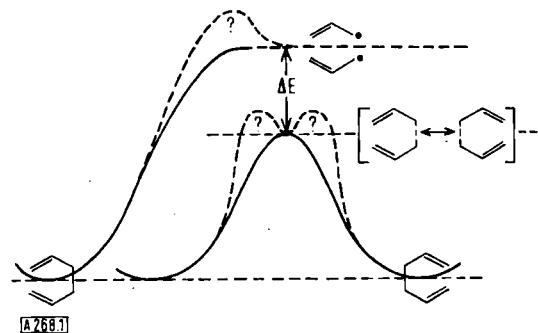
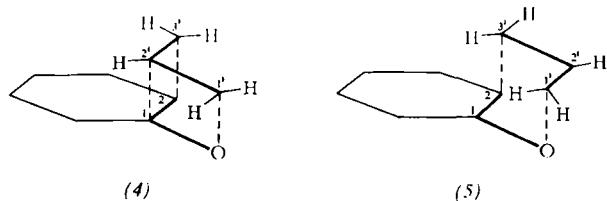


Abb. 1. Energieprofile für die Pyrolyse von Hexa-1,5-dien bei vollständiger Dissoziation in zwei Allyl-Radikale (obere Kurve) und bei einer Cope-Umlagerung (untere Kurve)

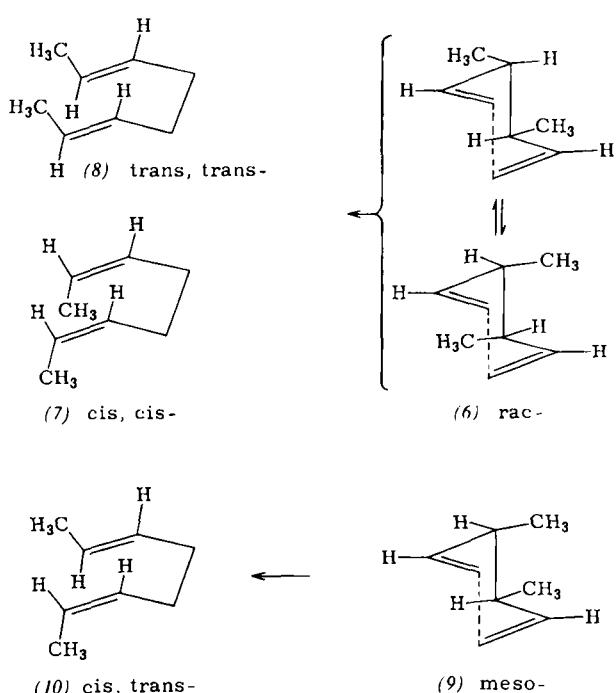
Die obere Kurve stellt die Dissoziation in zwei Allyl-Radikale dar, während die untere die tatsächlich verlaufende Cope-Umlagerung repräsentiert. Der Unterschied in der Aktivierungsenergie ist ein Maß für die Kraft, welche die beiden Fragmente zusammenhält. Der Komplex, nach dessen Natur wir fragen, liegt beim Maximum der unteren (ausgezogenen) Kurve. Er ist entweder ein Übergangszustand oder ein Zwischenprodukt, eingebettet zwischen zwei sehr ähnlichen Übergangszuständen. Die Frage nach der Geometrie des Komplexes ist gleichbedeutend mit der Frage, ob die beiden Allyl-Radikale im Komplex durch schwache Bindungskräfte zwischen allen drei Paaren ihrer Atome zusammengehalten werden oder nur durch Bindungskräfte zwischen den vier End-Atomen. Im ersten Fall müßte der Komplex eine Art Wannenform (Sechs-Zentren-Anordnung), im zweiten Fall eine Art Sesselform (Vier-Zentren-Anord-

nung) haben. Bei der Claisen-Umlagerung ist es sehr schwer, zu bestimmen, welche der beiden möglichen Geometrien (4) oder (5) tatsächlich durchlaufen wird.



Die Frage ist hier trotz vieler, gelegentlich konfuser Spekulationen [7] noch unbeantwortet. Dagegen konnte für die Cope-Umlagerung eine eindeutige Antwort gegeben werden [8].

Die Analyse der Umlagerung von meso- und rac-3,4-Dimethylhexa-1,5-dien in die isomeren Octa-2,6-diene erlaubt Schlüsse auf die Geometrie des Übergangszustandes. Ausgangsmaterialien und Produkte erhält man durch Einwirkung von Magnesium auf Crotylbromid. Hauptprodukt (75 %) dieser Reaktion ist ein Gemisch von cis- und trans-3-Methylhepta-1,5-dien. Daneben entstehen die geometrischen Isomere von Octa-2,6-dien (20 %) sowie meso- und rac-3,4-Dimethylhexa-1,5-dien (5 %). Die beiden Epimere können, wenn auch schwierig, durch Gaschromatographie getrennt werden. Die Konfigurationszuordnung gelang durch Abbau (Ozonolyse, Oxydation) zu meso- und rac-3,4-Dimethyl-bernsteinsäure, deren Konfiguration schon vor vielen Jahren durch die Spaltung der rac-Verbindung in optische Antipoden sichergestellt wor-



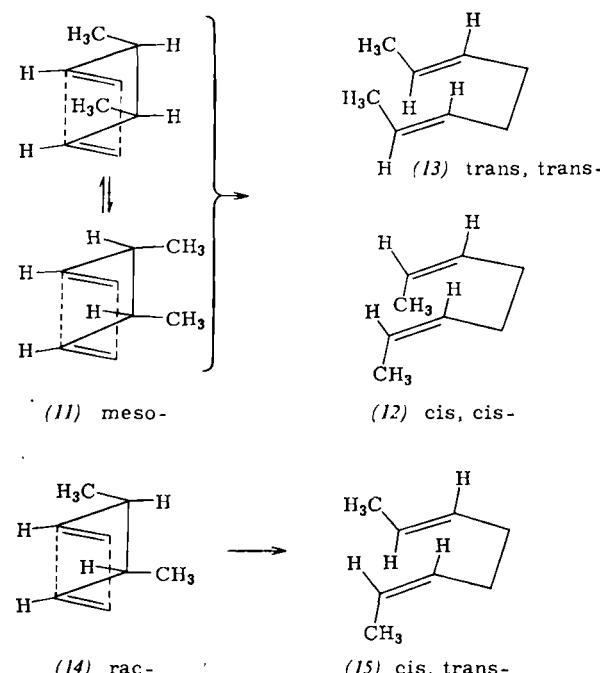
Schema 1. Produkte der Cope-Umlagerung von 3,4-Dimethylhexa-1,5-dien bei einem Vier-Zentren-Übergangszustand

[7] E. R. Alexander u. R. W. Kluiber, J. Amer. chem. Soc. 73, 4304 (1951); W. N. White, D. Gwynn, R. Schlitt, C. Girard u. W. Fife, ibid. 80, 3271 (1958); A. W. Burgstahler, ibid. 82, 4681 (1960); E. N. Marvell u. J. L. Stevenson, J. org. Chemistry 25, 676 (1960).

[8] W. v. E. Doering u. W. R. Roth, Tetrahedron 18, 67 (1962).

den war [9]. Die drei geometrischen Isomere des Octa-2,6-diens, die als Umlagerungsprodukte erwartet werden konnten, ließen sich durch Gaschromatographie des synthetischen Gemisches rein darstellen. Die Struktur ließ sich spektroskopisch eindeutig zuordnen.

Betrachten wir zuerst das Ergebnis der Umlagerung für den Fall einer Vier-Zentren-Anordnung im Übergangszustand (Schema 1). rac-3,4-Dimethylhexa-1,5-dien kann bei einer solchen Orientierung der Allyltriaden (6) in zweifacher Weise reagieren. Die Wasserstoffatome, die an den beiden neu gebildeten Doppelbindungen stehen, können im Produkt cis-ständig oder aber trans-ständig sein, d. h. es können sich nur cis,cis- (7) und trans,trans-Octadiene (8) bilden. Dagegen gibt es für das Epimere nur eine mögliche Orientierung im Vier-Zentren-Übergangszustand (9) und diese muß zum cis,trans-Octa-2,6-dien (10) führen.



Schema 2. Produkte der Cope-Umlagerung von 3,4-Dimethylhexa-1,5-dien bei einem Sechs-Zentren-Übergangszustand

Sollte dagegen eine Sechs-Zentren-Anordnung im Übergangszustand begünstigt sein (Schema 2), so würde das meso-Isomere (11) ein Gemisch aus cis,cis- (12) und trans,trans-Octa-2,6-dien (13) liefern, und das racemische Isomere (14) müßte sich zum cis,trans-Octa-2,6-dien (15) umlagern.

Tatsächlich lagert sich meso-3,4-Dimethylhexa-1,5-dien bei 225 °C fast ausschließlich (99,7 %) zu cis,trans-Octa-2,6-dien um, (9) → (10). Das kann nur auf dem Weg über einen Vier-Zentren-Übergangszustand geschehen. Die Tatsache, daß nur 0,3 % des trans,trans-Octadiens (13) gebildet werden, zeigt, daß die Differenz der Freien Energie zwischen der Vier-Zentren- und der Sechs-Zentren-Anordnung mindestens 5,7 kcal/Mol beträgt. In Übereinstimmung mit dem aus dem Verhalten des meso-Isomeren gezogenen Schluß lagert sich die rac-Verbindung zu einem Gemisch aus 10 % cis,cis- und 90 % trans-trans-Octadien um, (6) → (7) + (8), d. h. auch

[9] A. Werner u. M. Basyrin, Ber. dtsh. ehem. Ges. 46, 3230 (1913).

diese Reaktion hat einen Vier-Zentren-Übergangszustand. Aus dem Überwiegen des trans,trans-Isomeren kann man berechnen, daß die Bildung jeder trans-Doppelbindung um 1 kcal/Mol gegenüber der Bildung einer cis-Doppelbindung bevorzugt ist. Der Wert liegt in der Größenordnung der bekannten Differenz der Hydrierungswärmen von cis- und trans-Olefinen.

Die bevorzugte Anordnung des Übergangszustandes ist also die, in der nur die End-Atome der Allyl-Radikale in Wechselwirkung treten. Für diese Tatsache läßt sich leicht eine qualitative quantenmechanische Erklärung geben [10]. In einem Allyl-Radikal enthält das energetisch niedrigste Molekül-Orbital (π_1) zwei Elektronen, die einigermaßen gleichmäßig über das System verteilt sind. Bringt man zwei Allyl-Radikale zusammen, dann werden sich die besetzten π_1 -Orbitale an allen Punkten abstoßen. Das Molekül-Orbital nächsthöherer Energie (π_2) enthält das dritte Elektron des Allyl-Radikals und ist nur halb besetzt. Da dieses Orbital am zentralen Kohlenstoffatom eine verschwindend kleine Elektronendichte hat (Knoten), können zwei Orbitale dieses Typs nur an den endständigen Atomen eine Bindung bilden, nicht am mittleren Atom. Die Summe beider Einflüsse hat zum Ergebnis, daß die zentralen Atome zweier Allyl-Radikale sich immer abstoßen, während zwischen den endständigen Atomen für den Fall, daß die bindenden Kräfte die abstoßenden überwiegen, eine Bindung möglich ist. Die Vier-Zentren-Anordnung, mit maximaler Entfernung der mittleren, sich abstoßenden Kohlenstoffatome, sollte also energetisch bevorzugt sein, wie das in der Tat der Fall ist.

Einfluß der Cyclopropan-Ringspannung

Der Beitrag der Ringspannung im Cyclopropan auf das Lösen einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung wurde durch die eleganten Experimente von *Rabinovitch, Schlag* und *Wiberg* [11] bekannt. Sie entdeckten die thermische Umlagerung des cis-1,2-Dideutero-cyclopropan in das trans-Isomere. Es ist ziemlich sicher, daß bei dieser Reaktion eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung des Rings gespalten wird. In dem so entstandenen Di-radikal besteht freie Drehbarkeit um die verbleibenden Bindungen; Ringschluß führt dann zum cis- oder zum trans-Isomeren. Die Aktivierungsenergie der Reaktion beträgt 64,2 kcal/Mol. Das sind 19,1 kcal/Mol weniger als zur Spaltung des Äthans in zwei Methyl-Radikale benötigt wird. Diese „Hilfe“ von 19,1 kcal/Mol ist geringer als die Ringspannung des Cyclopropan, die *Rossini* [12] mit 27,6 kcal/Mol aus Verbrennungswärmen ermittelt hat. Im Übergangszustand der Bindungslösung ist also noch nicht die ganze Ringspannung aufgehoben.

Über das Maß der Erleichterung, das zwei Cyclopropanringe dem Lösen einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung gewähren, sind nur vorläufige Ergebnisse bekannt [13]. Mehrere cis- und trans-Dicyclopropyl-derivate wurden durch erschöpfende Cyclopropanierung cyclischer 1,3-Diene dargestellt (Schema 3). Die tricyclischen Produkte lagern sich thermisch in glatter Reaktion um.

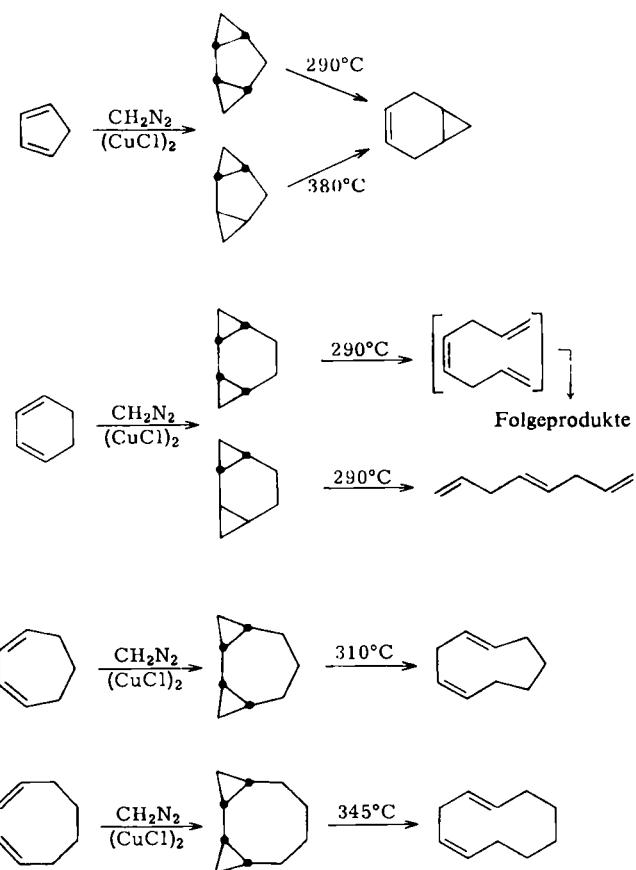
[10] R. S. Berry, persönliche Mitteilung.

[11] B. S. Rabinovitch, E. W. Schlag u. K. B. Wiberg, J. chem. Physics 28, 504 (1958).

[12] J. W. Knowlton u. F. D. Rossini, J. Res. nat. Bur. Standards 43, 113 (1949).

[13] W. v. E. Doering u. W. Grimmel, unveröffentlicht.

Experimente mit deuterium-markierten Verbindungen zeigen, daß bei der Pyrolyse beide Cyclopropanringe aufgespalten werden, und die zentrale Bindung des Dicyclopropyl-Systems zur Doppelbindung wird. Bildung



Schema 3. Umlagerungen tricyclischer Verbindungen, die zwei Cyclopropanringe enthalten.

eines neuen Cyclopropanringes, Spaltung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung oder eine transannulare 1,5-Wasserstoffverschiebung führen zu den Umlagerungsprodukten. Umlagerungen, die zu cyclischen Olefinen mit cis-Doppelbindungen führen, werden durch eine cis-Konfiguration der Cyclopropanringe im Ausgangsmaterial sehr erleichtert oder sind überhaupt nur mit diesen Isomeren möglich. Obwohl die Bestimmung der Aktivierungsenergien für diese Umlagerungen noch ausstehen, lassen die Umlagerungstemperaturen (um 300 °C) Werte erwarten, die unter der Aktivierungsenergie für die Isomerisierung des cis-1,2-Dideutero-cyclopropan liegen. Diese Tatsache steht mit der Hypothese in Einklang, daß zwei Cyclopropanringe zusammenwirken können, sofern die geometrische Anordnung dafür günstig ist.

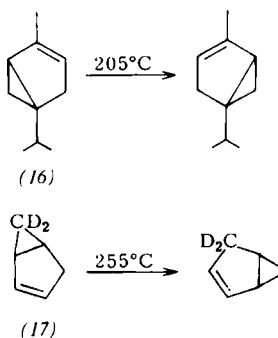
Gleichzeitiger Einfluß von Ringspannung und Konjugation mit Doppelbindungen

Interessante Kombinationen von Reaktionserleichterung findet man bei Verbindungen, in denen Ringspannung und Elektronen-Delokalisierung im Allylrest zusammenwirken. *Overberger* und *Borchert* [14] beschrieben das erste Beispiel: die Pyrolyse des Vinyl-

[14] C. O. Overberger u. A. E. Borchert, J. Amer. chem. Soc. 82, 1007, 4891 (1960).

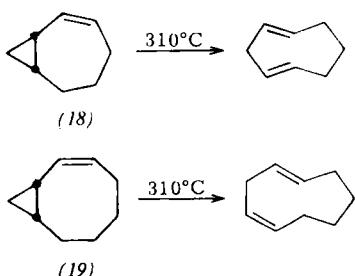
cyclopropans zu Cyclopenten bei 300 °C. Nimmt man an, die Reaktionserleichterung durch Ringspannung und Konjugation sei additiv, dann ergibt sich für die Aktivierungsenergie 42,2 kcal/Mol [83,3-(21,8+19,1)]. *Flowers* und *Frey* [15] haben kürzlich experimentell 49,6 kcal/Mol gefunden. Die Übereinstimmung ist nicht besonders gut, aber gut genug, um zu der Hoffnung zu berechtigen, daß die Hypothese von der Additivität nützlich sein kann, besonders dann, wenn man eine geeigneter Bezugssubstanz als Äthan benutzt.

Als weiteres Beispiel sei die Racemisierung des α -Thujens (16) [16] und die Umlagerung des deuterium-markierten Bicyclo[3.1.0]hex-2-ens (17) [13] erwähnt. Beide Reaktionen sind symmetrische Vinylcyclopropan-Umlagerungen.



Im zweiten Fall läßt sich die Umlagerung durch das Auftreten des Cyclopropylwasserstoff-Signals im Kernresonanzspektrum verfolgen.

Vinylcyclopropan-Umlagerungen, die eine transannulare 1,5-Wasserstoffverschiebung einschließen, führen vom Bicyclo[5.1.0]oct-2-en (18) zum Cycloocta-1,4-dien und vom Bicyclo[6.1.0]non-2-en (19) zum Cyclonona-1,4-dien [13].



Reaktionen der Produkte, die man durch Mono- und Dicyclopropanierung des cis- und trans-Hexatriens erhält, sind weitere Beispiele für die Vinylcyclopropan-Umlagerung [17].

(Schema 4). Die Lage der Doppelbindung in den beiden Cyclopropyl-cyclopentenen (20) und (21) ist noch ungewiß. Interessanterweise werden bei der Umlagerung keine sieben-gliedrigen Ringe gebildet.

Die kombinierte Reaktionserleichterung durch Elektronen-Delokalisierung zweier Allylreste und einen Cyclopropan-Ring untersuchten *E. Vogel* et al. [18-20]. Trans-

[15] *M. C. Flowers* u. *H. M. Frey*, *J. chem. Soc. (London)* 1961, 3547.

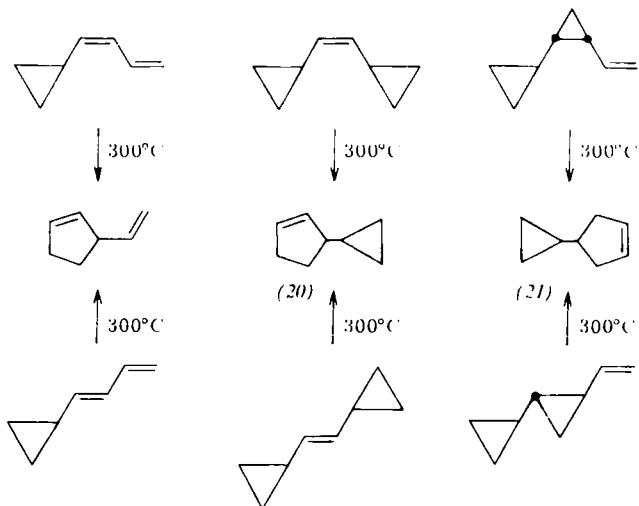
[16] *W. v. E. Doering* u. *J. Lambert*, unveröffentlicht.

[17] *W. v. E. Doering* u. *W. R. Roth*, unveröffentlicht.

[18] *E. Vogel*, *Angew. Chem.* 72, 4 (1960).

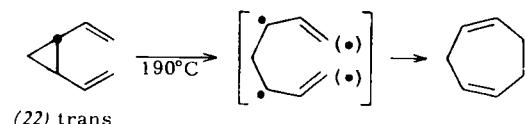
[19] *E. Vogel*, *K.-H. Ott* u. *K. Gajek*, *Liebigs Ann. Chem.* 644, 172 (1961).

[20] *E. Vogel* u. *R. Erb*, *Angew. Chem.* 74, 76 (1962).



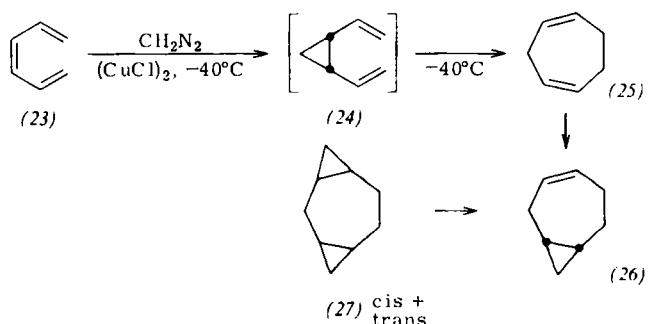
Schema 4. Vinylcyclopropan-Umlagerung von Mono- und Dicyclopropan-derivaten des cis- und trans-Hexatriens

1,2-divinylcyclopropan (22) ergibt bei 190 °C durch Cope-Umlagerung Cyclohepta-1,4-dien. Die Reaktionstemperatur ist wesentlich niedriger als die der nicht erleichterten Cope-Umlagerung (300 °C). Die große Entfernung



zwischen den Vinylgruppen in (22) bedingt, daß zwei voneinander weitgehend unabhängige Allyl-Radikale gebildet werden. Diese drehen sich dann in eine Lage, die die Bildung des siebengliedrigen Rings ermöglicht. Die Ermittlung der Aktivierungsenergie wäre hier besonders wertvoll, da sie eine Prüfung der Additivitätsregel ermöglichte. Nach dieser Regel sollte man eine Aktivierungsenergie von 20,6 kcal/Mol [83,3-(19,1+2×21,8)] erwarten.

Versuche cis-1,2-Divinyl-cyclopropan (24) herzustellen, lieferten stets Cyclohepta-1,4-dien und führten *Vogel* [19] zu der Überzeugung, daß die Cope-Umlagerung hier schon bei 80 °C (der zur Einführung der Doppelbindung notwendigen Temperatur) oder darunter spontan eintritt. Unsere eigenen Erfahrungen führen zu dem Schluß, daß die Umlagerung schon bei -40 °C rasch verläuft [21]. Das Gemisch der Produkte, die bei der Cyclopropanierung von cis-Hexatrien (23) bei -40 °C entstehen, enthält neben anderen Verbindungen Cyclohepta-1,4-dien (25) und dessen Mono- und Dicyclopropanierungsprodukte, (26) und (27). Nimmt man



cis-1,2-Divinyl-cyclopropan (24) als Primärprodukt an, dann besagen diese Ergebnisse, daß die Cope-Umlagerung schon bei -40°C eingetreten ist.

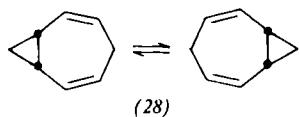
Obwohl die Umlagerung des cis-Divinyl-cyclopropans so außerordentlich schnell verläuft, kann ihr Übergangszustand nicht die bevorzugte Vier-Zentren-Anordnung haben; die Struktur des Reaktionsproduktes läßt sich nur mit der Annahme eines Sechs-Zentren-Übergangszustandes erklären.

Im Augenblick des Ringschlusses müssen die beiden Vinylgruppen die sterisch ungünstige cis-Stellung zueinander einnehmen, während sie eine trans-Orientierung anstreben. Verhindert man die Drehung zur transoiden Konformation, dann sollte das die Cope-Umlagerung durch Erhöhung der Aktivierungs-entropie weiter beschleunigen. Eine Verbindung, in der die freie Drehbarkeit der Vinylgruppen aufgehoben ist, stellt Bicyclo[5.1.0]-octa-2,5-dien (28) (3,4-Homotropiliden) dar [21].

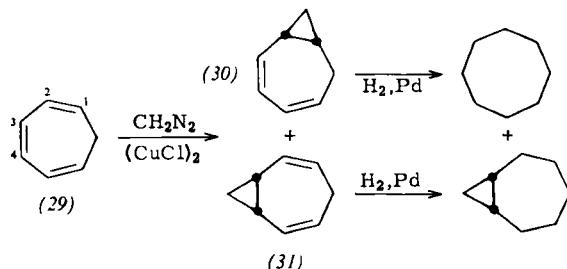
Moleküle mit „fluktuierender Struktur“

a) Homotropiliden

Verknüpft man die Vinylgruppen im cis-1,2-Divinyl-cyclopropan durch eine Methylenbrücke, so hat das die amüsante Folge, daß die Cope-Umlagerung keine neue Substanz hervorbringt. Vielmehr stimmen jetzt Ausgangsmaterial und Umlagerungsprodukt überein (28): die Cope-Umlagerung entartet [22].



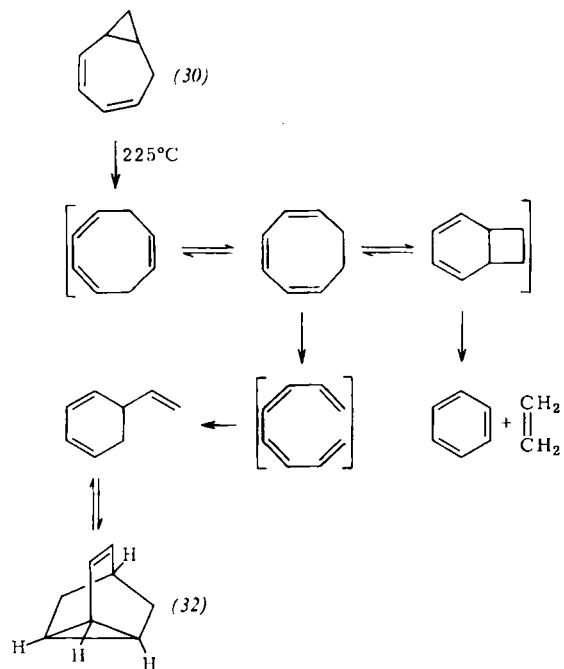
Die Cyclopropanierung von Tropiliden (29) liefert ein Gemisch von 1,2- (30) und 3,4-Homotropiliden (31). Die Isomeren lassen sich durch Gaschromatographie trennen. Ihre Struktur geht aus den UV-Spektren hervor: Das



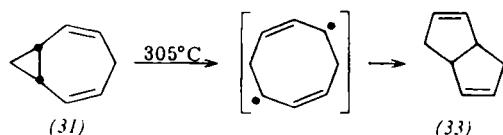
1,2-Isomere (30) absorbiert als konjugiertes Dien bei $258 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 4200$), während das 3,4-Isomere (31) keine Absorption oberhalb $215 \text{ m}\mu$ zeigt. Beide lassen sich katalytisch zu Cyclooctan und Bicyclo[5.1.0]octan hydrieren; ihre Pyrolyseprodukte sind jedoch verschieden.

Das 1,2-Homotropiliden (30) erleidet bei 225°C eine interessante Umlagerung: Erst bildet sich durch Wasserstoffwanderung Cyclooctatrien, das sich dann zu Benzol und Äthylen (wie bereits von Alder und Krane [23] beschrieben) und zu Tricyclo[2.2.2.0^{2,6}]oct-7-en (32) umlagert. (32) bildet

sich durch Aufspaltung des Cyclooctatriens zu Octatetraen, Cyclisierung zu Vinylcyclohexadien und intramolekulare Diels-Alder-Addition.



3,4-Homotropiliden (31), ist überraschend stabil und lagert sich unterhalb 305°C nicht in Verbindungen um, die von ihm verschieden sind. Bei 305°C bildet sich Tetrahydro-pentalen (33).



Die auffallendste Eigenschaft des 3,4-Homotropilidens wird jedoch durch sein Kernresonanzspektrum enthüllt. Das Spektrum ändert sich mit der Temperatur grundlegend (Abb. 2). Bei tiefer Temperatur (-50°C) ist das Spektrum gut aufgelöst und reich an Feinstruktur. Je

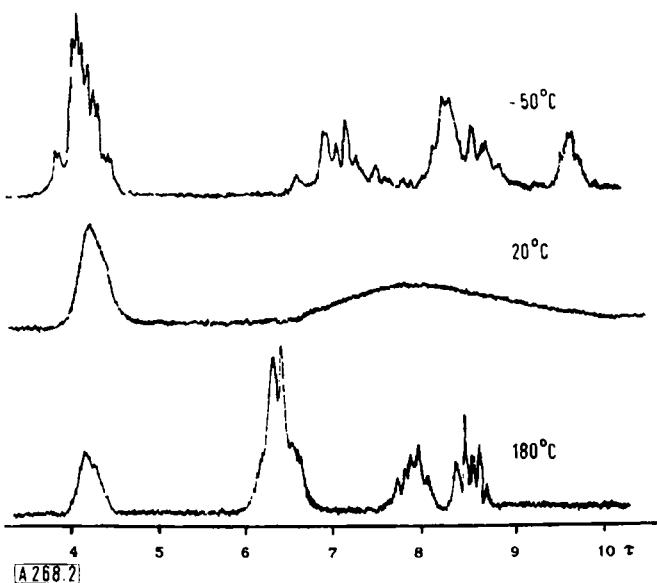


Abb. 2. Kernmagnetisches Resonanzspektrum des 3,4-Homotropilidens bei -50°C , 20°C und 180°C

[21] W. v. E. Doering u. W. R. Roth, Tetrahedron, im Druck.

[22] Auf diese Möglichkeit hat auch E. Vogel in einem Diskussionsbeitrag am 25. April 1961 in Heidelberg hingewiesen.

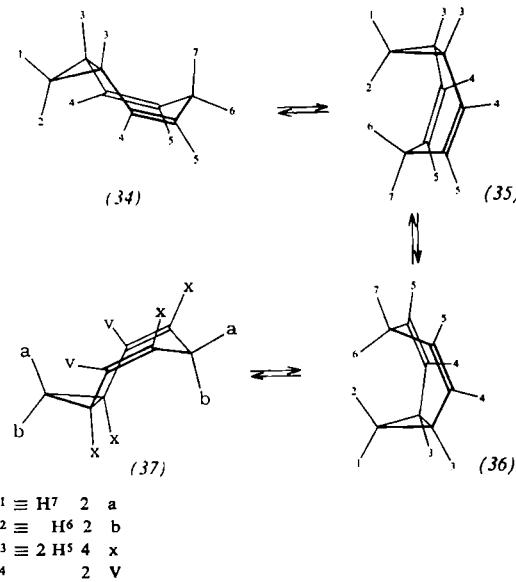
[23] W. Krane, Dissertation, Universität Köln, 1960.

mehr man sich beim Erwärmen der Zimmertemperatur nähert, desto diffuser wird das Spektrum, und schließlich sind von den zehn Wasserstoffatomen nur noch die Vinyl-Wasserstoffe klar zu erkennen. Bei weiterem Erhöhen der Temperatur bildet sich allmählich ein neues Spektrum aus, das bei 180 °C klar ausgeprägt ist. Die Vinylbande bei 4.3 τ hat nur noch die halbe Fläche, die Cyclopropanbande bei 9.7 τ (−50 °C) ist völlig verschwunden. Eine vier Wasserstoffatomen entsprechende Bande ist bei 6.7 τ erschienen. Die Banden der restlichen vier Wasserstoffe sind einigermaßen symmetrisch um 8.3 τ angeordnet. Die Feinstruktur weist auf eine verhältnismäßig einfache Art der Spin-Spin-Koppelung. Diese Änderungen sind umkehrbar. Man könnte glauben, das Molekül habe bei niedriger Temperatur eine andere Struktur als bei hoher. Das ist um so überraschender, als das IR-Spektrum sich im gleichen Temperaturbereich nicht ändert.

Dieser scheinbare Widerspruch beruht auf der Bildung von Mittelwerten. Die Übergänge in der Kernresonanzspektroskopie entsprechen sehr kleinen Energien; nach dem Unschärfeprinzip beansprucht ihre Messung lange Zeit. Ändert ein Wasserstoffatom während dieser Zeit seinen Platz, d. h. ist seine mittlere Aufenthaltswahrscheinlichkeit an einer Stelle kürzer als die zur Messung notwendige Zeit, dann beobachtet man einen Energiebereich statt einer definierten Energie. Ist der Platzwechsel jedoch schnell, verglichen mit dem Kehrwert des Frequenzunterschieds der hypothetischen Resonanzsignale vor und nach dem Platzwechsel, dann tritt eine scharfe, neue Bande auf, die in der Mitte zwischen den beiden verschwundenen Banden für die Endpositionen liegt [24]. Damit wird die Bedeutung der NMR-Spektren des 3,4-Homotropilidens klar: Bei 180 °C vertauschen die Wasserstoffe ihre Plätze so schnell, daß man im Spektrum die Mittelwerte von Bandenpositionen beobachtet. Die Tatsache, daß sich das IR-Spektrum nicht mit der Temperatur ändert, zeigt, daß der Platzwechsel nicht zu einer permanenten Änderung der Struktur führt. Das läßt sich nur durch eine Cope-Umlagerung des 3,4-Homotropilidens erklären, bei der Ausgangsmaterial und Produkt übereinstimmen.

Modellbetrachtungen lassen für das Molekül des 3,4-Homotropilidens eine cisoide (35) und eine transoide (34) Konformation erkennen; die transoide Konformation ist thermodynamisch begünstigt, da hier die beiden Methylengruppen weit voneinander entfernt sind und sich nicht behindern. Die Cope-Umlagerung ist allerdings bei dieser Konformation nicht ohne eine erhebliche Aktivierungsenergie möglich. Nur wenn die Wasserstoffatome (H³ und H⁴) an jeder der beiden neu entstehenden Doppelbindungen von vornherein nahezu in einer Ebene mit ihren Kohlenstoffatomen liegen, geht die Umlagerung leicht vor sich. In der transoide Form (34) ist der Winkel zwischen den beiden Wasserstoffatomen 80 °. In der cisoiden Form (35) beträgt er dagegen nur 10 °, und ist damit dem optimalen Winkel von 0 ° wesentlich näher. Bei der cisoiden Form ist aber mit einer erheblichen Abstoßung zwischen den Wasserstoff-

atomen H² und H⁶ zu rechnen. Die transoide Konformation ist also gegenüber der cisoiden thermodynamisch bevorzugt, hat aber bei der Cope-Umlagerung eine weit geringere Reaktionsgeschwindigkeit. Das bedeutet, daß die IR- und Kernresonanzspektren stets die der transoiden Form sind, während die Isomerisierung über die cisoide Form verläuft.



In der transoiden Konformation des 3,4-Homotropilidens (34) finden wir bei niedriger Temperatur sieben Typen von Wasserstoffatomen: die zwei Wasserstoffe der Methylengruppe des Cyclopropanrings (H¹ und H²) – Wasserstoff H² absorbiert wegen seiner Nähe zu den beiden Doppelbindungen bei niedriger Feldstärke –, das Paar tertiärer, allylischer H-Atome des Cyclopropanrings (H³), je zwei Vinylwasserstoffe (H⁴ und H⁵) sowie schließlich die voneinander verschiedenen Methylenwasserstoffe H⁶ und H⁷. Bei der Cope-Umlagerung, die über die cisoide Konformation (35) läuft und wieder die cisoide Form liefert, (35) → (36), wird der Cyclopropanwasserstoff H¹ zum Methylenwasserstoff H⁷, während H² zu H⁶ wird. Entsprechend wird H⁷ zu H¹ und H⁶ zu H². Geht die Umlagerung schnell genug vor sich, dann werden H¹ und H⁷ äquivalent, sie werden ein Paar Wasserstoffe des Typs a; H² und H⁶ werden ein Paar des Typs b. Bei der Umlagerung werden die Cyclopropanwasserstoffe H³ zu H⁵ und umgekehrt. Dadurch tritt bei schneller Umlagerung eine neue Bande entsprechend vier Wasserstoffen (x) in der Mitte zwischen den Vinyl- und Cyclopropan-Wasserstoffbanden auf. Nur die Vinylwasserstoffe H⁴ (v) bleiben bei der Cope-Umlagerung unverändert. Die Spin-Spin-Koppelung ist vom Typ abx₂. In Bezug auf das Kernresonanzspektrum ändert eine genügend schnelle Cope-Umlagerung die effektive Symmetrie des 3,4-Homotropilidens: Ein Molekül, das bei tiefen Temperaturen sieben Arten von Wasserstoffatomen hat, wird bei hohen Temperaturen zu einem System mit nur vier Wasserstoff-Typen.

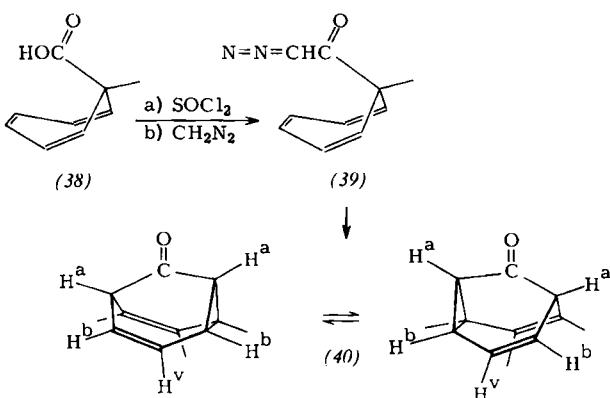
Bei hoher Temperatur ist im Kernresonanzspektrum die Zahl der Vinylwasserstoffe im Bereich von 4,3 τ von vier (zwei H⁴ und zwei H⁵) auf zwei (H^v) gesunken. Bei einer nur wenig höheren Temperatur sind diese Vinylwasserstoffe als Triplet erkennbar (H^v gespalten

[24] J. A. Pople, W. G. Schneider u. H. J. Bernstein: High-resolution Nuclear Magnetic Resonance. McGraw-Hill, New York 1959.

durch zwei H^a). Eine neue Bande, entsprechend vier Wasserstoffen des Typs x , tritt bei $6,4\tau$ auf, dem Mittelwert aus $4,3\tau$ (zwei H^5) und $8,5\tau$ (zwei H^3). Ein fast spiegelsymmetrisches Bandensystem, entsprechend vier Wasserstoffen (zwei H^a und zwei H^b) ist um $8,2\tau$ zentriert, charakteristisch für den ab Teil eines abx_2 -Spektrums.

Es läßt sich abschätzen, daß 3.4-Homotropiliden bei 180°C etwa tausendmal in der Sekunde die Cope-Umlagerung eingeht, bei -50°C etwa einmal pro Sekunde. Das ist das erste sichere Beispiel für ein organisches Molekül, das man durch den Mittelwert zweier gleicher Strukturen beschreiben muß. Man könnte von solchen Molekülen sagen, daß sie eine „fluktuierende Struktur“ haben.

Die Cope-Umlagerung des 3.4-Homotropilidens verläuft schnell. Wäre sie vielleicht noch schneller, wenn die kinetisch ungünstige transoide Konformation ausgeschlossen wäre? Das wurde durch den Einbau einer dritten Brücke zwischen C-4 und C-8 im 3.4-Homotropiliden erreicht [25]. Aus Norcaradien-carbonsäure (38) entsteht über das Säurechlorid mit Diazomethan ein Diazoketon (39), das bei der Behandlung mit Kupfer unter Stickstoffabspaltung ein Ketocarbonen bildet. Dieses Carben lagert sich nicht, wie in der Arndt-Eistert-Synthese zu einem Keton um, sondern addiert sich hier an die 3.4-Doppelbindung zu einem tricyclischen Keton (40). Das Kernresonanzspektrum dieses Ketons bleibt beim Abkühlen auf -60°C unverändert und ist nur durch Mittelwert-Bildung der Wasserstoffpositionen infolge einer schnellen Cope-Umlagerung zu verstehen.



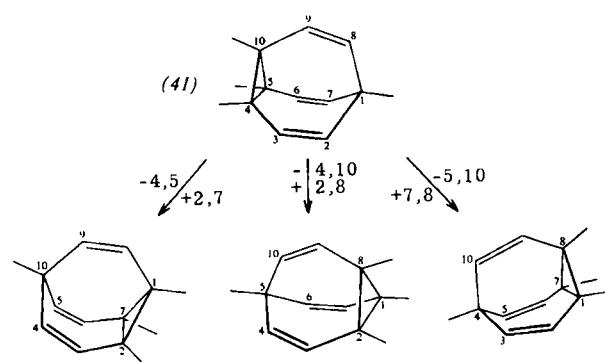
Die Signale der zwei Vinylwasserstoffe (H^v) erscheinen bei $4,3\tau$ und sind durch das benachbarte Paar Wasserstoffe vom Typ b zum Triplett gespalten. Jeder Teil des Triplets ist nochmals durch die transannularen Wasserstoffe vom Typ b gespalten. Die Wasserstoffe des Typs a erscheinen im NMR-Spektrum als perfektes Triplet, gespalten durch die benachbarten Wasserstoffe des Typs b . Die Bande der vier äquivalenten Wasserstoffe (um $5,8\tau$ zentriert) ist auf komplizierte Weise durch H^a , die beiden Wasserstoffe H^v und durch das transannulare Wasserstoffpaar H^b gespalten. Auch dieses Molekül kann man nur durch Mittelung zweier klassischer Struk-

[25] W. v. E. Doering u. B. Ferrier, unveröffentlicht.

turen beschreiben; es ist ein besonders eindringliches Beispiel für den neuen Substanztyp mit „fluktuierender Struktur“.

b) Bullvalen

Das extreme Beispiel eines solchen Moleküls ist das hypothetische Tricyclo[3.3.2.0^{4,6}]deca-2,7,9-trien (41) („Bullvalen“). Das Molekül entsteht theoretisch aus dem 3.4-Homotropiliden durch Verbinden des sekundären Cyclopropankohlenstoffs und der Methylengruppe durch eine weitere Doppelbindung. Es entspricht dem tricyclischen Keton (40), nur ist die Carbonyl-Brücke durch eine Äthylen-Brücke ersetzt. Die Struktur hat eine



dreizählige Symmetriearchse. Verliefe die Cope-Umlagerung so schnell wie beim tricyclischen Keton (40), so hätte das Bullvalen nur eine Art Wasserstoffatome. Drei reversible Cope-Umlagerungen, deren Produkte infolge der dreizähligen Symmetriearchse übereinstimmen, verwandeln die Cyclopropanatome (C-10, C-5 und C-4) nacheinander in Brückenkopfatome. Gleichzeitig werden dem Brückenkopf (C-1) benachbarte Kohlenstoffe zu Cyclopropankohlenstoffen (C-7 und C-2, C-8 und C-2, C-7 und C-8). Durch weitere Umlagerungen werden auch diese zu Brückenkopfatomen. In der ersten Umlagerungsserie sind die Kohlenstoffe 9, 6 und 3 zu neben dem Brückenkopfatom stehenden Atomen geworden. Solche Atome werden erst in Cyclopropanatome und durch eine zweite Umlagerung in Brückenkopfatome verwandelt. Wenn also C-1 das Brückenkopfatom ist, dann sind die C-Atome 4, 5 und 10 nur eine Cope-Umlagerung davon entfernt, selbst Brückenkopfatom zu werden. Die C-Atome 2, 7 und 8 sind zwei Umlagerungen von der Brückenkopfposition entfernt und die C-Atome 9, 6 und 3 benötigen drei Umlagerungen. Mit anderen Worten: alle Wasserstoffatome haben im Durchschnitt die gleiche Position, und im Kernresonanzspektrum ist nur eine einzige scharfe Bande zu erwarten.

Die überraschendste Eigenschaft des hypothetischen Bullvalens ist aber weniger die Vorhersage nur einer Kernresonanzbande, als vielmehr die Tatsache, daß sich alle seine Isomeren ineinander umwandeln lassen. Für zehn Kohlenstoffatome gibt es mehr als 1,2 Millionen Möglichkeiten, sie zu Bullvalen zusammenzusetzen. Es ist die höchst ungewöhnliche Eigenschaft des Moleküls, daß jede dieser Anordnungen durch Cope-Umla-

gerung in jede andere überführt werden kann. Falls Bullvalen nur eine Wasserstoff-Bande im Kernresonanzspektrum hat, dann folgt daraus, daß alle 1,2 Millionen möglichen Anordnungen gleichzeitig auftreten. Die Kohlenstoffatome bleiben nicht in einer fixierten Anordnung aneinander gebunden, sondern bewegen sich statistisch auf der Oberfläche des sphärischen Moleküls. Trotz dieser extremen Fluktuation ändert sich die Struktur des Bullvalens nicht.

Man muß sich fragen, ob nicht die Grenze zwischen Meso- oder Resonanz auf der einen Seite und Tautomerie auf der andern in einem Molekül wie Bullvalen verschwindet. Die Gruppentheorie gibt eine eindeutige Antwort: Zehn Punkte können auf der Oberfläche einer Kugel nicht so angeordnet werden, daß eine völlig symmetrische, dreidimensionale Figur entsteht. Unser Phänomen ist daher eine Tautomerie, nicht eine Meso- oder Resonanz.

Eingegangen am 15. November 1962 [A 268]

Fulvene – Isomere benzoider Verbindungen

von PROF. DR. K. HAFNER, DR. K. H. HÄFNER, DR. C. KÖNIG, DR. M. KREUDER, DR. G. PLOSS,
CAND. CHEM. GÜNTHER SCHULZ, CAND. CHEM. E. STURM UND DR. K. H. VÖPEL

CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT MARBURG/LAHN
UND INSTITUT FÜR ORGANISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT MÜNCHEN

In ihrem Bindungszustand und ihrer Reaktivität nehmen die Fulvene eine Mittelstellung zwischen den ihnen isomeren benzoiden Verbindungen und den Olefinen ein. In Abhängigkeit von den Substituenten am exocyclischen C-Atom bestimmen der Diencharakter des gekreuzt konjugierten Systems oder die cyclische Konjugation im fünfgliedrigen Ring das chemische und physikalische Verhalten der Fulvene. Neben einigen neuen Substitutionsreaktionen werden besonders Synthesen und Reaktionen von den mit Anilinen und Phenolen isomeren 6-Amino- und 6-Hydroxy-fulvenen beschrieben. Derivate dieser Verbindungen ermöglichen die Darstellung neuartiger nichtbenzoider, cyclisch konjugierter Systeme wie carbo- und hetero-cyclischer Azulene, Pseudoazulene, Thiepine, Dihydropyridazine und des s-Indacens.

Einleitung

Im Zusammenhang mit der Frage nach dem Wesen und der Ursache des „aromatischen Charakters“ gilt das Interesse in neuerer Zeit vor allem den nichtbenzoiden, cyclisch konjugierten Verbindungen. Von diesen gewannen im letzten Dezennium – obgleich bereits um die Jahrhundertwende entdeckt – das Cyclopentadien-Anion (1) [1] und das Tropylium-Kation (2) [2] als Grundkörper zahlreicher „quasiaromatischer“ Systeme besondere Bedeutung. Vor über drei Jahrzehnten hatten Robinson [3] und Ingold [4] sowie vor allem Hückel [5] die nahen Beziehungen dieser Systeme zum Benzol –



(1)



(2)

[1] J. Thiele, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 69 (1901).

[2] G. Merling, Ber. dtsch. chem. Ges. 24, 3108 (1891); W. v. E. Doering u. L. H. Knox, J. Amer. chem. Soc. 76, 3203 (1954).

[3] J. W. Armit u. R. Robinson, J. chem. Soc. (London) 127, 1604 (1925).

[4] C. K. Ingold u. E. H. Ingold, J. chem. Soc. (London) 1926, 1310.

[5] E. Hückel, Z. Physik 70, 204 (1931); Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen. Verlag Chemie, Berlin 1938.

alle haben ein π -Elektronensextett – postuliert. Die Erkenntnis, daß auch einige nichtbenzoide, carbocyclische Verbindungen „aromatische“ Eigenschaften besitzen – bereits Bamberger [6] wies auf das „benzolähnliche“ Verhalten einiger fünfgliedriger Heterocyclen hin und erklärte dies mit dem Vorliegen sechs „potentieller Valenzen“ – regte dazu an, zahlreiche neuartige carbo- und heterocyclisch konjugierte, nichtbenzoide Systeme aufzubauen und an diesen die Beziehungen zwischen Struktur und chemischen sowie physikalischen Eigenschaften zu studieren, um dadurch weitere Kenntnisse über die Zusammenhänge zwischen Konstitution und „aromatischem Charakter“ zu erhalten [7].

Hier kommt besonders den Isomeren des Benzols und seiner Derivate, den Fulvenen (3), Interesse zu, jenen gekreuzt konjugierten Systemen, die erstmals von

[6] E. Bamberger, Ber. dtsch. chem. Ges. 24, 1758 (1891); Liebigs Ann. Chem. 273, 373 (1893).

[7] Zusammenfassungen: W. Baker u. J. F. W. McOmie, in J. W. Cook: Progress in Organic Chemistry. Butterworths, London 1955, Bd. 3, S. 44. D. Ginsburg: Non-Benzene Aromatic Compounds. Interscience, New York 1959; W. v. E. Doering: Theoretical Organic Chemistry. Butterworth, London 1959; M. E. Volpin, Fortschr. Chem. (russ.) 3, 298 (1960); englische Übersetzung: Russian Chem. Reviews 29, 129 (1960).