

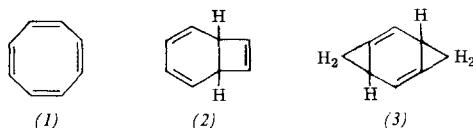
Zur Valenztautomerie des Cyclooctatetraens

von Prof. Dr. R. Huisgen und Dipl.-Chem. F. Mietzsch

Institut für Organische Chemie der Universität München

Die Diels-Alder-Addukte des Cyclooctatetraens und seiner Derivate leiten sich vom Bicyclo[4.2.0]octan-Gerüst ab. Eine kinetische Untersuchung lehrt, daß der Diels-Alder-Addition von Dienophilen an Cyclooctatetraen und Phenyl-cyclooctatetraen ein Valenztautomerie-Gleichgewicht mit Bicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trien bzw. dessen 7-Phenyl-derivat vorgelagert ist.

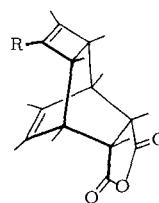
Die Reaktionen des Cyclooctatetraens haben mehrfach das Interesse der theoretischen Chemie beansprucht. R. Willstätter und E. Waser [1], die in glanzvoller Leistung den vierfach-ungesättigten Kohlenwasserstoff erstmals zugänglich machten, konstatierten mit einer gewissen Enttäuschung dessen nichtaromatischen Charakter. W. Reppe bedeutsame Entdeckung einer bequemen Synthese [1a] machte ein gründliches Studium der Chemie des Cyclooctatetraens möglich. Die Vielfalt der Umsetzungen erforderte eine Interpretation mit den drei Reaktionsformeln (1) bis (3) [2].



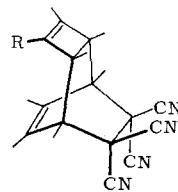
Dabei blieb offen, ob sich der als achtgliedriger Ring vorliegende Reinstoff (1) zunächst zu (2) oder (3) isomerisiert oder ob erst im Stoßkomplex mit dem Reagens eine Umlagerung stattfindet, die zu Produkten führt, die sich formal von (2) oder (3) ableiten. Vermutungen im Sinne der ersten [3] wie der zweiten Auffassung [4, 5] wurden geäußert. Die folgende kinetische Studie der Diels-Alder-Reaktion legt eine echte Valenztautomerie des Cyclooctatetraens (1) mit dem Bicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trien (2) nahe.

Für das Maleinsäureanhydrid-Addukt des Cyclooctatetraens wurde Struktur (4) gesichert [2, 6]. Das analoge, zu 92 % isolierte Addukt (5) des Phenyl-cyclooctatetraens [7] zeigt die UV-Absorption eines Styrol-derivats. Daß man nach Aufnahme von einem Moläquivalent Wasserstoff am Cyclobutenring die Lichtabsorption des Alkylbenzols beobachtet, spricht für eine Stellung des

Phenylrestes gemäß (5). Diese Konstitution wird auch von den NMR-Spektren gefordert. Die Zahl der Vinyl-H-Atome im Cyclobutenring – scharfe Singulets bei 4,03 τ (4) bzw. 3,80 τ (5) [7a] – beträgt 2 für (4), dagegen 1 für (5). Die Formeln (6) und (7) für die Diels-Alder-Addukte des Tetracyanäthylens an (1) [8] und (8), zu 92 % bzw. 96 % erhalten, erfahren ebenfalls in NMR-Spektrum und Hydrierung eine Stütze. Vom gleichen Ringgerüst leitet sich das Addukt des Fumarylchlorids an (8) ab, das wir nach Methanolyse (zwei Diastereomere) analysiert und NMR-spektroskopisch untersucht haben. Die Diels-Alder-Addukte leiten sich somit, zumindest formal, vom bicyclischen (2) bzw. (9) ab.



(4) R = H
(5) R = C₆H₅



(6) R = H
(7) R = C₆H₅

Das in der Wannenkonfiguration vorliegende Cyclooctatetraen (1) enthält kein 1,3-Diensystem, das die für die Diels-Alder-Reaktion notwendige annähernde Planarität mitbringt. Dagegen bietet das bicyclische (2) ein ebenes Dien system, zumal die Angliederung des Cyclobutenringes eine weitere Einebnung des 1,3-Cyclohexadien-Systems auslöst. 1,3-Cyclohexadien addiert Maleinsäureanhydrid [9] bei 140 °C 120-mal rascher als (1) dies tut. Das läßt die Möglichkeit offen, daß nicht (1), sondern eine bescheidene Gleichgewichtskonzentration von (2) in die Diels-Alder-Reaktion eintritt. Nicht 1,3-Cyclooctadien [3] oder 1,3,5-Cyclooctatrien, wohl aber das valenztautomere Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien [10], auch ein Cyclohexadien-Abkömmling, vermögen Ma-

[1] R. Willstätter u. E. Waser, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 3423 (1911).

[1a] Zum Mechanismus vgl. G. N. Schrauzer, Angew. Chem. 76, 28 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3 (1964), im Druck.

[2] W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager u. T. Toepel, Liebigs Ann. Chem. 560, 1, 11 (1948).

[3] K. Ziegler u. H. Wilms, Liebigs Ann. Chem. 567, 1, 26, 28 (1950).

[4] S. L. Friess u. V. Boekelheide, J. Amer. chem. Soc. 71, 4145 (1949).

[5] L. E. Craig, Chem. Reviews 49, 103, 119 (1951).

[6] Konfiguration: M. Avram, G. Mateescu u. C. D. Nenitzescu, Liebigs Ann. Chem. 636, 174 (1960).

[7] A. C. Cope u. M. R. Kinter, J. Amer. chem. Soc. 73, 3424 (1951).

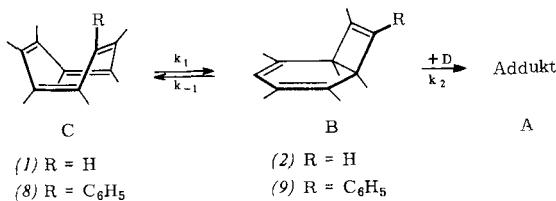
[7a] Werte bezogen auf Tetramethylsilan als inneren Standard in Deuteriochloroform.

[8] P. Scheiner u. W. R. Vaughan, J. org. Chemistry 26, 1923 (1961).

[9] J. Sauer, Habilitationsschrift, Universität München, 1963.

[10] A. C. Cope, A. C. Haven, F. L. Ramp u. E. R. Trumbull, J. Amer. chem. Soc. 74, 4867 (1952).

leinsäureanhydrid aufzunehmen; dies unterstreicht ebenso wie die Konfiguration der Addukte obige Vermutung.



Wir haben die Umsetzung des Cyclooctatetraens (1) mit überschüssigen Dienophilen dilatometrisch verfolgt [11] – alle Vereinigungen von zwei Molekülen zu einem sind mit Volumenkontraktion verbunden – und die Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung (k_d) ermittelt.

$$\frac{d[A]}{dt} = k_d [C]$$

Solange die Valenztautomerie mobil und die Umsetzung von (2) mit dem Dienophil D allein geschwindigkeitsbestimmend ist ($k_2 \ll k_1, k_{-1}$), gilt mit obigen Symbolen:

$$k_d = \frac{k_1}{k_{-1}} k_2 ([D])$$

Für die geforderte lineare Beziehung zwischen k_d und $[D]$ bietet die Umsetzung von Cyclooctatetraen mit Maleinsäureanhydrid in Chlorbenzol bei 140°C eine Illustration (I in Abb. 1).

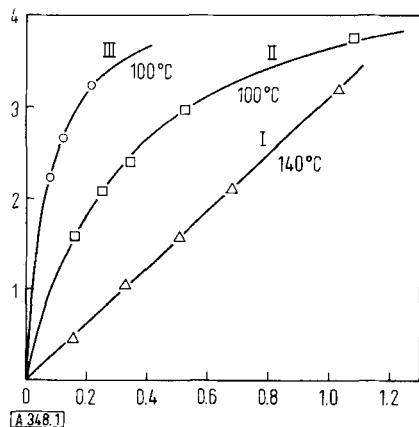


Abb. 1. RG-Konstanten pseudoerster Ordnung für die Reaktionen von Cyclooctatetraen mit Maleinsäureanhydrid in Chlorbenzol (I) sowie mit Tetracyanäthylen (II) und Dicyan-maleinsäureimid (III) in Dioxan.

Ordinate: $10^4 k_d$ [sec $^{-1}$].
 Abszisse: Dienophil-Konzentration [Mol/l].

Wenn es gelingt, ein höchstaktives Dienophil zu finden, das jede Moleköl des aus (1) gebildeten bicyclischen Tautomeren (2) sofort abfängt (also $k_2 \gg k_1, k_{-1}$), dann sollte die dilatometrisch gemessene Konstante nicht länger von der Konzentration des überschüssigen Dienophils abhängen, d.h. $k_d = k_1$. In Abb. 1 ist eine Gerade parallel zur Abszisse zu erwarten.

[11] Für die Ausarbeitung der dilatometrischen Technik danken wir Herrn Dr. *W. D. Wirth*, Universität München 1960.

Zwischen diesen beiden Extremen, also mit k_2 in der Größenordnung von k_1 und k_{-1} , gilt eine kompliziertere Geschwindigkeitsgleichung, die bei der Auftragung von k_d gegen steigende Dienophil-Konzentrationen zu einer gegen die Abszisse konkav gebogenen Kurve führt. Da man zweifellos nur mit einer bescheidenen Konzentration des Zwischenstoffes (2), daher auch nur mit einer geringen Konzentrationsänderung zu rechnen hat, ist die Anwendung des *Bodenstein-Theorems* erlaubt.

$$\frac{d[B]}{dt} = 0; \quad k_1 [C] = k_{-1} [B] + k_2 [B] [D]$$

$$\frac{d[A]}{dt} = k_d [C] = \frac{k_1 k_2 [C] [D]}{k_{-1} + k_2 [D]}$$

Durch einfache Umformung gelangt man zur Gleichung einer Geraden, wenn man k_d gegen $k_d/[D]$ aufträgt.

$$k_d = k_1 - \frac{k_{-1}}{k_2} \frac{k_d}{[D]}$$

Tetracyanäthylen addiert sich an 1,3-Cyclohexadien bei 20 °C 1150-mal rascher als Maleinsäureanhydrid [9]. Die Reaktion des Tetracyanäthylen mit (I) ist bei 100 °C in Dioxan meßbar; die für steigende Tetracyanäthylen-Konzentrationen gemessenen k_d -Werte zeigen an, daß k_2 mit k_{-1} größtenteils vergleichbar wird (II in Abb. 1). Im Diagramm k_d gegen $k_d/[D]$ ergibt sich in der Tat eine Gerade (I in Abb. 2) mit $10^4 k_1 = 4,85/\text{sec}$ und $k_{-1}/k_2 = 0,34 \text{ Mol/l}$.

Die über k_d ermittelte Konstante k_1 der vorgelagerten Valenztautomerisierung sollte von der Natur des Dienophils unabhängig sein, solange dieses ausreichend aktiv ist. Tatsächlich gelangt man bei Verwendung des Dicyanmaleinsäureimids, das sich an Butadien bei 20 °C 5-mals schneller addiert als Tetracyanäthylen [9], zu folgenden Werten für Cyclooctatetraen: $10^4 k_1 = 4,4/\text{sec}$ und $k_{-1}/k_2 = 0,078 \text{ Mol/l}$ (III in Abb. 1 und II in Abb. 2).

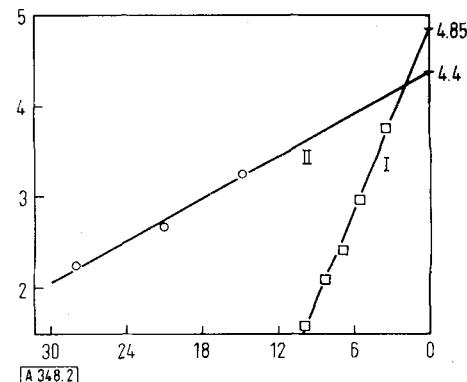
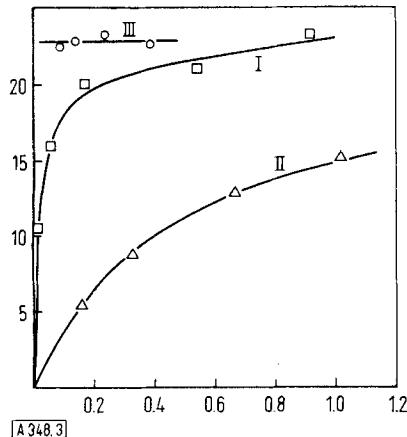


Abb. 2. Dilatometrisch bestimmte RG-Konstanten aus Abb. 1 gegen $k_d/[D]$ aufgetragen (Dioxan, 100 °C). I: Reaktion mit Tetracyanäthylen; II: Reaktion mit Dicyan-maleinsäureimid.

Ordinate: $10^4 k_d [\text{sec}^{-1}]$.
 Abszisse: $10^4 k_d/[D] [\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}]$

Eine Überraschung bedeutet es, daß bei der Vereinigung des Phenyl-cyclooctatetraens (8) mit Tetracyanäthylen in mehr als 0,2 M Lösung bei 70 °C die dilatometrisch bestimmte RG-Konstante nur noch wenig von der Überschußkonzentration des Dienophils abhängt (I in Abb. 3). Die geringe Neigung der Geraden I in Abb. 4 entspricht

$k_{-1}/k_2 = 0,022$ Mol/l und zeigt, daß hier die Rückreaktion (9) \rightarrow (8) bereits weitgehend unterdrückt wird. Noch deutlicher ist das „Plateauphenomen“ beim Dicyan-maleinsäureimid ausgeprägt (III in Abb. 3). Der gekrümmte Kurvenzug der k_d -Werte für die Addition des Fumarylchlorids an Phenyl-cyclooctatetraen (II in Abb. 3) läßt bei der Auftragung gegen $k_d/[D]$ in Abb. 4 $k_{-1}/k_2 = 0,49$ Mol/l erkennen. Die kinetischen Studien mit den drei Dienophilen ergeben folgende Werte für $10^4 k_1$: 2,28, 2,28 und 2,21/sec, also die geforderte Unabhängigkeit von der Natur des Dienophils.



[A 348.3]

Abb. 3. Dilatometrisch bestimmte RG-Konstanten (k_d) für die Umsetzungen des Phenyl-cyclooctatetraens (8) bei 70 °C mit Tetracyan-äthylen (I) und Fumarylchlorid (II) in Äthylacetat sowie mit Dicyan-maleinsäureimid (III) in Tetrahydrofuran.

Ordinate: $10^5 k_d$ [sec $^{-1}$].

Abszisse: Dienophil-Konzentration [Mol/l].

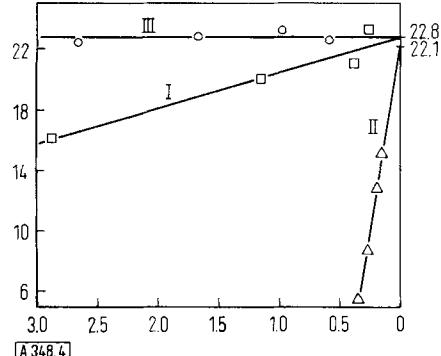


Abb. 4. RG-Konstanten der Diels-Alder-Additionen der Abb. 3, gegen $k_d/[D]$ aufgetragen. I: Tetracyan-äthylen; II: Fumarylchlorid; III: Dicyan-maleinsäureimid.

Ordinate: $10^5 k_d$ [sec $^{-1}$].

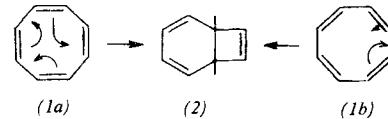
Abszisse: $10^3 k_d/[D]$ [l·Mol $^{-1}$ ·sec $^{-1}$].

Daß es sich bei dem Gleichgewicht, das mit Hin- und Rückreaktion erster Ordnung der Diels-Alder-Addition vorgelagert ist, um die Valenztautomerie (1) \rightleftharpoons (2) bzw. (8) \rightleftharpoons (9) handelt, erscheint nahezu zwangsläufig. Eine alternative Erklärung, die das „Plateauphenomen“ der Abb. 1 und 3 (ohne Valenztautomerie) auf eine praktisch vollständige Vereinigung von Dien und Dienophil zum Elektronendonator-Acceptor-Komplex zurückführt, ha-

ben wir ausschließen können. Die in den kinetisch untersuchten Systemen auftretenden Assoziationskonstanten der Charge-transfer-Komplexe sind schon bei Raumtemperatur so klein, daß sie sich der spektrophotometrischen Bestimmung [12] entziehen ($K \leq 0,2$).

Aus den Plateau-Werten (k_1) bei 60, 70 und 78 °C lassen sich die Aktivierungsparameter für die Valenztautomerisierung des Phenyl-cyclooctatetraens zu (9) in Äthylacetat ermitteln: $\Delta H^\ddagger = 25,0$ kcal/Mol; $\Delta S^\ddagger = -3$ cal/Grad·Mol.

Die Aktivierungsschwelle ist also erheblich höher als die 13,7 kcal/Mol betragende für die Isomerisierung des Cyclooctatetraens, bei der Doppel- und Einfachbindungen wohl über die gespannte Plankonfiguration hinweg, vertauscht werden [13]. Unter den beiden Möglichkeiten der cyclischen Elektronenverschiebung [14, 15] erscheint (1a) (3 π -Bindungen \rightarrow 2 π -Bindungen und 1 σ -Bindung) sterisch günstiger als (1b) (2 π -Bindungen \rightarrow 1 π - und 1 σ -Bindung).



Die geschilderten Daten gestatten noch nicht die Angabe der thermischen Gleichgewichtskonzentration von (2) bzw. (9), um deren Bestimmung wir bemüht sind. Zu einer Abschätzung gelangt man, wenn man die RG-Konstante der Tetracyan-äthylen-Addition an (2) mit derjenigen an Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien, dem Valenztautomeren des 1,3,5-Cyclooctatriens [10], gleichsetzt. Auf Grund vorläufiger Messungen [16] gelangt man zu $k_2 = 16$ l/Mol·sec in Dioxan bei 100 °C. Unter diesen Bedingungen ergibt sich eine Gleichgewichtskonzentration des bicyclischen Tautomeren (2) von 0,01 %.

Die Verbindung (2) wurde jüngst auch als Photoumlagerungsprodukt von (1) postuliert [17].

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung des Arbeitsprogramms. Herrn Prof. C. F. Wilcox, Cornell University, schulden wir für die Steady-state-Auswertung betreffende Ratschläge Dank. Herr Dr. B. C. McKusick, Du Pont de Nemours, Wilmington, Del. (USA), überließ uns dankenswerterweise Dicyan-maleinsäureimid.

Eingegangen am 19. November 1963 [A 348]

[12] H. A. Benesi u. J. H. Hildebrand, J. Amer. chem. Soc. 71, 2703 (1949).

[13] F. A. L. Anet, J. Amer. chem. Soc. 84, 671 (1962).

[14] Übersicht der Valenzisomerisierungen in Ringverbindungen: E. Vogel, Angew. Chem. 74, 829 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 1 (1963).

[15] D. S. Glass, J. Zirner u. S. Winstein, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 276.

[16] Kinetische Daten von G. Boche, Universität München, 1963.

[17] E. Migirdicyan u. S. Leach, Bull. Soc. chim. Belges 71, 845 (1962); G. J. Fonken, Chem. and Ind. 1963, 1625.