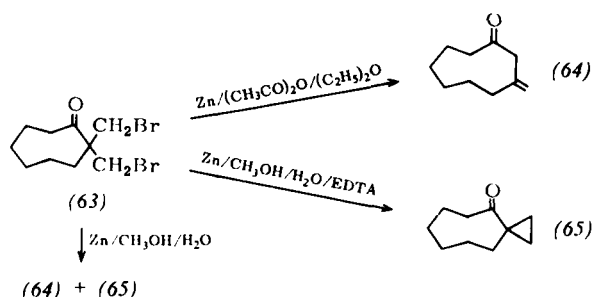


sen absolute Konfiguration festgestellt wurde. Sein Cotton-Effekt entspricht nicht den Voraussagen der Oktantenregel.

Bei der Enthalogenierung von 2,2-Bis(brommethyl)-cyclohexanon mit Zink tritt keine Ringerweiterung ein, sondern es entsteht in wäßrigem Methanol nach einem normalen Ringschluß quantitativ das Spiroketon. Die höheren Cycloalkanon-Derivate gehen beide Reaktionen ein. 2,2-Bis(brommethyl)cyclooctanon (63) ist in diesem Zusammenhang besonders interessant, denn man kann es entweder in Essigsäureanhydrid/Äther zum Ringerweiterungsprodukt (64), in wäßrigem Methanol zur Mischung aus (64) und dem normalen Ringschlußprodukt (65) oder schließlich in wäßrigem

Methanol in Gegenwart von Äthylendiamintetraessigsäure ausschließlich zum Keton (65) reduzieren.



Eingegangen am 18. Oktober 1967 [A 642]
Übersetzt von Dr. G. Scheuerbrandt, Darmstadt

Isomerisierungen in der Cyclobutenreihe^[**]

VON R. CRIEGEE^[*]

In diesem Aufsatz wird über säurekatalysierte Umlagerungen und thermische Valenzisomerisierungen in der Cyclobutenreihe berichtet. Die charakteristischen Merkmale der kleinen Ringe – der weitgehend ebene Bau und die Ringspannung – sind auch die Ursachen der zu besprechenden Umlagerungen.

1. Säurekatalysierte Umlagerungen

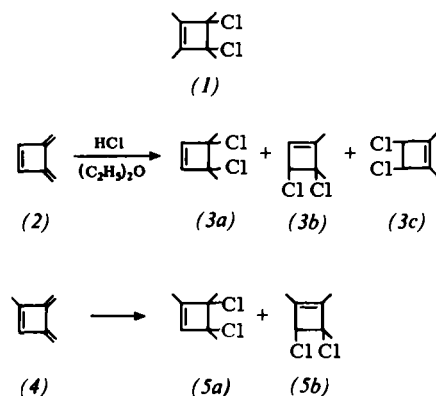
Die große Stabilität von Cyclobutenyl-Kationen ist schon lange bekannt. Wir wurden darauf zunächst durch die ungewöhnlich hohe Solvolysengeschwindigkeit von Dichlortetramethyl-cyclobuten (1) aufmerksam^[1]. Wäßriges Aceton überführt diese Verbindung bei Raumtemperatur in wenigen Minuten in die entsprechenden Diole.

Katz^[2] konnte später die Existenz stabiler Cyclobutenyliumsalze durch UV- und NMR-Messungen beweisen. Als Ursache für diese besondere Stabilität kommen der ebene Bau, die Symmetrie, die elektronenspendende Wirkung der Methylgruppen und vielleicht eine nichtklassische 1,3-Wechselwirkung in Frage, die alle das zugrundeliegende Ion energetisch begünstigen müssen.

Die große Stabilität des Ions führt zu einer schnellen Dissoziation der Chloratome in (1), vor allem in Gegenwart von Komplexbildnern wie Zinkchlorid oder Zinntetrachlorid. Durch Wiedieranlagerung der Chloridionen an die beiden möglichen Stellen des meso-

meren Ions kommt es zu einer Äquilibration der Methylgruppen, die Katz^[3] durch das Auftreten eines einzigen Singulett im NMR-Spektrum nachweisen konnte.

Wir stießen auf die gleiche Erscheinung bei der HCl-Addition an die nach Huntsman^[4] gewinnbaren Triene (2) und (4). Eberius^[5] erhielt aus (2) ein gaschromatographisch trennbares Gemisch der isomeren Dichloride (3a)–(3c), aus (4) ein auf diese Weise nicht trennbares Gemisch von (5a) und (5b).



[*] Prof. Dr. R. Criegee

Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe, Englerstraße 11

[**] Nach einem Plenarvortrag auf dem Symposium über die Chemie kleiner Ringe (Louvain, Belgien, vom 12.–15. September 1967).

[1] R. Criegee u. G. Louis, Chem. Ber. 90, 417 (1957).

[2] Th. J. Katz, J. R. Hall u. W. C. Neikam, J. Amer. chem. Soc. 84, 3199 (1962).

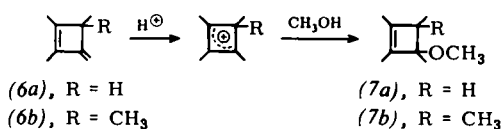
[3] Th. J. Katz u. E. H. Gold, J. Amer. chem. Soc. 86, 1600 (1964).

[4] W. D. Huntsman u. H. J. Risters, J. Amer. chem. Soc. 85, 3308 (1963); 89, 342 (1967); W. D. Huntsman, J. A. DeBoer u. M. H. Woosley, ibid. 88, 5846 (1966).

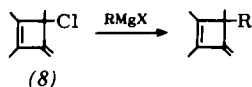
[5] R. Criegee, W. Eberlus u. H. A. Brune, Chem. Ber. 101, 94 (1968).

In beiden Fällen tritt mit Zinkchlorid in Äther eine schnelle Äquibrierung ein. Das Gleichgewicht liegt aber vollkommen aufseiten von (3c) und (5b), d.h. aufseiten derjenigen Verbindungen, in denen ein Maximum von sekundären Chloratomen und zugleich ein Maximum von Methylgruppen an der Doppelbindung vorliegt.

Cyclobutenyl-Kationen entstehen aber nicht nur durch Abdissoziieren von Chloridionen, sondern auch durch Protonierung von Methylen-cyclobutenen. Die eben erwähnte leichte Chlorwasserstoffanlagerung an (2) und (4) ist ein Beispiel dafür. Auch andere Nucleophile addieren sich unter Protonenkatalyse mit hoher Geschwindigkeit an die semicyclische Methylengruppe. So genügt eine HCl-Konzentration von 10^{-3} mol/l, um Methanol bei 25 °C mit einer Halbwertszeit von ca. 1 Stunde unter Bildung des Äthers (7a) an das Dien (6a) anzulagern. Bei (6b) verläuft die Reaktion noch zweimal schneller. Ob allerdings die hohe Reaktivität des Methylencyclobutens auch mit der erwähnten 1,3-Wechselwirkung zusammenhängt, erscheint fraglich, weil 1-Methyl-3-methylen-cyclopenten, bei dem eine solche Wechselwirkung kaum anzunehmen ist, nur wenig langsamer reagiert [6].

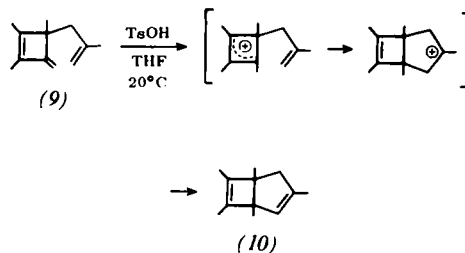


Aber nicht nur „fremde“ Nucleophile, sondern auch nucleophile Gruppen im gleichen Molekül können mit dem Cyclobutenyl-Kation reagieren. In diesem Fall kann die Addition als intramolekulare Umlagerung angesehen werden. Hier seien nur die Reaktionen behandelt, in denen die nucleophile Gruppe eine Äthylengruppierung in der Seitenkette ist. Verbindungen dieser Art lassen sich leicht aus dem Dichlorid (1) über das mit Chinolin erhältliche Monochlorid (8) gewinnen, wenn man auf dieses ungesättigte Grignardverbindungen einwirken läßt.

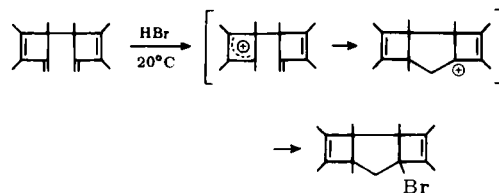


Ein einfaches Beispiel ist die Umlagerung der Methallylverbindung (9) mit *p*-Toluolsulfonsäure (TsOH) in Tetrahydrofuran (THF) bei 20 °C. Mit 78 % Ausbeute entsteht dabei das Bicyclo[3.2.0]heptadien-Derivat (10). Ein Cyclobutenyl-Kation und das daraus entstehende bicyclische tertiäre Carboniumion dürften dabei Zwischenprodukte sein [7]. Es sind viele Ringschlüsse dieser Art bekannt, doch überrascht hier die Milde der Bedingungen.

Die intermediären Carboniumionen können sich auch durch Anlagerung eines Anions stabilisieren, wie

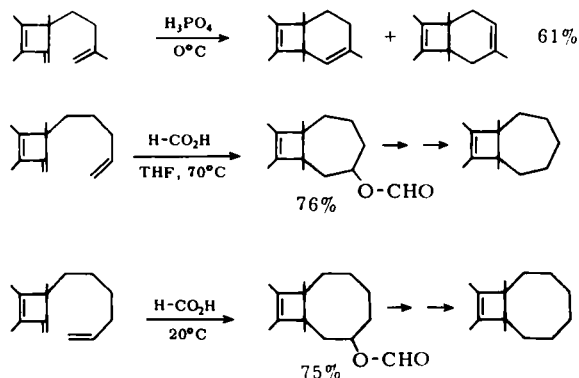


Dekker schon 1963 an einem komplizierten Fall zeigte [8]. 1-Brom-3,4,5,6,7,8,9-heptamethyltricyclo-[5.2.0.0^{3,6}]nona-4,8-dien entsteht in 88 % Ausbeute.



Hier müßte die Stabilisierung des Zwischenprodukts durch Abspaltung eines Protons mit erhöhter Spannung erkaufte werden.

Nicht nur Fünfringe, sondern auch solche mit sechs, sieben und acht Gliedern lassen sich auf gleiche Weise an den Cyclobutenring kondensieren. Die guten Ausbeuten bei solchen Ringschlußreaktionen belegen abermals die hohe Stabilität des intermediären Cyclobutenyl-Kations [9] (siehe Schema 1). In den beiden



Schema 1

letzten Fällen können die erhaltenen Formiate nach konventionellen Methoden in die zugrundeliegenden bicyclischen Kohlenwasserstoffe übergeführt werden. Sind Cyclobutene mit Allylseitenkette so gebaut, daß nicht ein tertiäres, sondern ein sekundäres bicyclisches Carboniumion entsteht [wie bei (11)], so treten Komplikationen durch weitere Umlagerungen auf [7,9]; es können Cycloheptatriene und darüber hinaus Benzolderivate entstehen. Wir vermuten, daß der erste Schritt dabei die Umlagerung eines Carboniumions in ein anderes ist, und zwar durch eine Hydridverschiebung oder durch eine aufeinanderfolgende Deproto-

[6] J. Lukas, Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe, 1965.

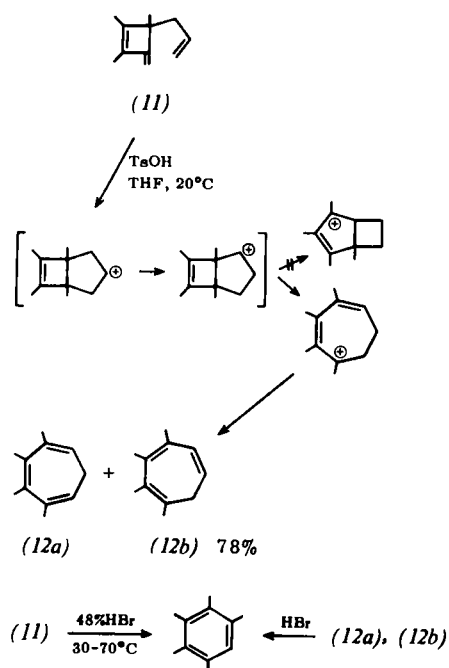
[7] R. Criegee, H. Hofmeister u. G. Bolz, Chem. Ber. 98, 2327 (1965).

[8] R. Criegee, J. Dekker u. H. A. Brune, Chem. Ber. 96, 2368 (1963).

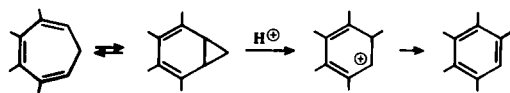
[9] G. Bolz, Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe, 1967.

nierung-Protonierung. In jedem Fall entsteht dabei ein Ion mit der Ladung am C-Atom neben dem Brückenkopf. Dieses Ion kann sich im Sinne einer klassischen Carboniumionen-Umlagerung entweder in ein anderes bicyclisches Ion oder unter Aufspaltung der bicyclischen Bindung in ein Cycloheptadienyl-Kation umlagern: Nur im letzten Fall ist der Vorgang von einer Entspannung des Systems begleitet.

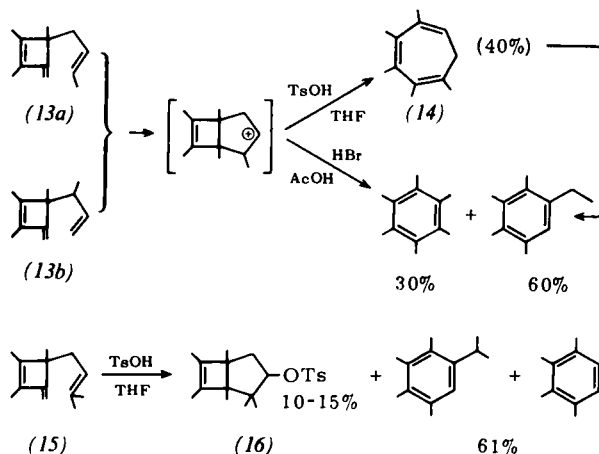
Es hängt nun von den Bedingungen ab, welche Reaktionsprodukte man aus (11) erhält. Methylierte Cycloheptatriene (12a) und (12b) bilden sich mit *p*-Toluolsulfonsäure in THF, während die Verwendung von 48-proz. Bromwasserstoffsäure mit 80% Ausbeute zu Pentamethylbenzol führt. Bei dieser letzten Umlagerung sind die Cycloheptatriene (12a) und (12b) Zwischenprodukte, denn sie gehen unter den gleichen Bedingungen in Pentamethylbenzol über.



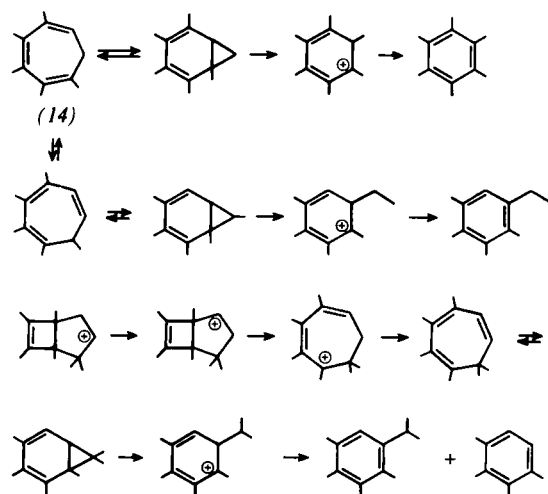
Die Umlagerung in das Benzolderivat hat die Valenzisomerie Cycloheptatrien-Norcaradien zur Voraussetzung. Das Norcaradienderivat erleidet schließlich eine säurekatalysierte Öffnung des Dreirings.



Ähnliche Umlagerungen spielen sich in Verbindungen mit 2-Butenylseitenkette wie (13a) ab. So ergibt das Gemisch der Kohlenwasserstoffe (13a) und (13b) (wie man es bei der Grignardsynthese erhält) über das gemeinsame Carboniumion entweder Pentamethylcycloheptatrien (14) oder (mit Bromwasserstoffsäure) ein Gemisch von 30% Hexamethylbenzol mit 60% Äthyl-tetramethyl-benzol. Aus dem Kohlenwasserstoff (15) gewann man neben dem sekundären Tosylat (16) Tetramethyl-isopropylbenzol und Tetramethylbenzol.

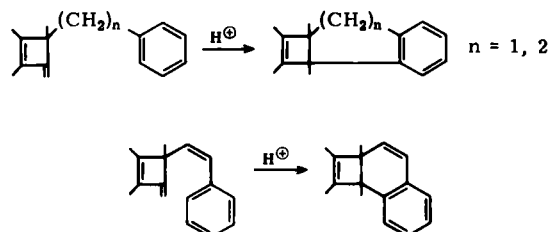


Schema 2 zeigt Vorstellungen über den Reaktionsablauf.



Schema 2

Vielleicht ist es nicht überflüssig, darauf hinzuweisen, daß in allen gebrachten Beispielen die Öffnung des Vierrings nichts mit der thermischen Isomerisierung zu tun hat. Diese ebenfalls zu Cycloheptatrienen führende Pyrolyse spielt sich, worauf später noch einzugehen sein wird, erst oberhalb 350 °C ab. Das Cyclobutenyl-Kation kann auch einen in der Seitenkette befindlichen aromatischen Kern elektrophil angreifen^[10]. Die Isomerisierung mit Säuren führt in diesen Fällen zu Tricyclen mit einem Benzolring (siehe Schema 3).



Schema 3

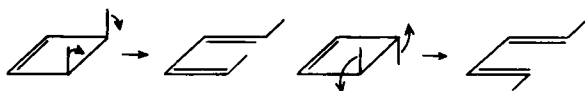
2. Thermische Valenzisomerisierungen

Die Pyrolyse eines Cyclobutens zu einem Butadien ist eine der einfachsten Valenzisomerisierungen. Es handelt sich dabei normalerweise um eine thermisch irre-

[10] E. J. Stark, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1968; C. Schweickhardt, unveröffentlicht.

versible Reaktion, denn infolge des um ca. 11,5 kcal unterschiedlichen Energieniveaus^[10a] kann ein Cyclobuten im Gleichgewicht nicht in nachweisbaren Mengen vorliegen. Ausnahmen bestehen bei fluorsubstituierten Derivaten, bei cyclischen Butadienen mit einer *trans*-Doppelbindung^[*] und in wenigen anderen Fällen^[11].

Seit der ersten Beobachtung eines stereospezifischen Verlaufs durch *Vogel* (1954)^[12] ist die Cyclobuten-Pyrolyse von mehreren Gruppen intensiv bearbeitet worden. Die als allgemeine Regel gefundene Konrotation der 3,4-ständigen Substituenten im Verlaufe der Umlagerung fand 1965 durch *Woodward* und *Hoffmann*^[13] eine geniale theoretische Erklärung.



Allerdings vermag diese Theorie nichts darüber auszusagen, wie hoch die Aktivierungsenergie und damit die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von Zahl, Art und Anordnung der Substituenten am Cyclobutenring ist, noch kann man exakt voraussagen, wann eine Konrotation einer an sich energetisch ungünstigeren Disrotation Platz macht. Hierfür sind einstweilen experimentelle Befunde das einzige Mittel, die man durch ausgedehnte Versuchsreihen gewinnen muß. Einige wenige solcher seien im Anschluß an bekannte Daten mitgeteilt. Die Kinetik der Umlagerungen kann je nach dem Einzelfall durch UV- oder NMR-Spektroskopie oder durch Gaschromatographie gemessen werden. Da nicht in allen Fällen genügend exakte Geschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurden und häufig auch nicht zu messen sind, dienen als Vergleichszahlen außer den Aktivierungsenergien diejenigen Temperaturen, bei denen die Geschwindigkeitskonstante gerade den Wert 10^{-4} besitzt. Bei dieser „charakteristischen Reaktionstemperatur“ $T_k = 10^{-4}$ betragen die Halbwertszeiten annähernd 2 Stunden.

Zunächst seien einige Ergebnisse aus den Arbeitskreisen von *Walters*^[14] und von *Frey*^[15] gezeigt, die die Valenzisomerisierung des Cyclobutens und einiger seiner Methyl derivative in der Gasphase untersuchten (Tabelle 1, oberer Teil).

Man erkennt aus den vorliegenden Daten, daß Methylgruppen in den verschiedenen Stellungen einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben, daß

[10a] *K. B. Wiberg* u. *G. Szeimies*, *Tetrahedron Letters* 1968, 1235.

[*] Beispiel: *cis,trans*-1,3-Cyclooctadien und *cis-trans*-1,3-Cyclononadien siehe *K. M. Shumate*, *G. F. Fonken* u. *P. N. Neuman*, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 3996 (1965).

[11] Beispielsweise *R. N. Haszeldine* u. *J. E. Osborne*, *J. chem. Soc. (London)* 1955, 3880; *R. Breslow* et al., *J. Amer. chem. Soc.* 87, 5132 (1965); *E. Gilav* u. *J. Herling*, *Tetrahedron Letters* 1967, 1.

[12] *E. Vogel*, *Angew. Chem.* 66, 640 (1954).

[13] *R. B. Woodward* u. *R. Hoffmann*, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 395 (1965).

[14] *W. Cooper* u. *W. D. Walters*, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 4220 (1958).

[15] *H. M. Frey*, *Trans. Faraday Soc.* 58, 957 (1962); 59, 1619 (1963); 60, 83 (1964); 61, 861 (1965).

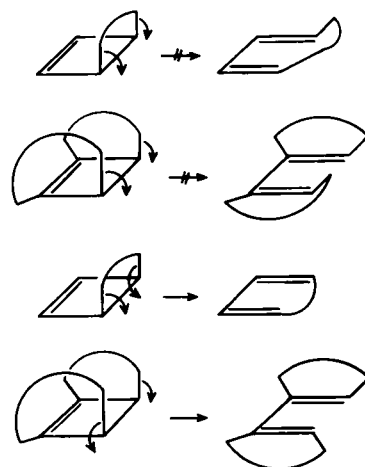
Tabelle 1. Aktivierungsenergie E_A und charakteristische Reaktionstemperatur $T_k = 10^{-4}$ der Valenzisomerisierung von Cyclobuten und Methylcyclobutenen.

Cyclobuten, Methyl an C—	E_A (kcal/mol)	$T_k = 10^{-4}$ (°C)	Lit.
—	32,5	145	[14]
1	35,1	155	[15]
3	31,5	121	[15]
1,2	36,0	168	[15]
1,3	33,0	135	[15]
1,4	33,4	143	[15]
1,2,3,4, <i>trans</i>	32,0	130	[15a]
1,2,3,4, <i>cis</i>	35,8	176	[15a]
1,2,3,3,4	34,0	163	[15a]
1,2,3,3,4,4	40	185	[15a]

aber die Größenordnung überall annähernd gleich ist. Einige Messungen aus unserem Institut^[15a] bestätigen diesen Befund. Sie wurden in homogener Lösung durchgeführt. Daß ein Vergleich mit Gasphasenreaktionen erlaubt ist, zeigt sich darin, daß wir keine Abhängigkeit der Geschwindigkeit vom Lösungsmittel fanden.

Bemerkenswert an unseren Daten (Tabelle 1, unterer Teil) ist einmal, daß zunehmende Substitution in 3- und 4-Stellung die Reaktion erschwert und daß ein erheblicher Unterschied in der Geschwindigkeit zwischen *cis*- und *trans*-isomeren Vertretern besteht: *trans*-Verbindungen werden wesentlich leichter isomerisiert als die *cis*-Isomeren. Dieser Unterschied zeigt sich qualitativ auch bei den Dichlor-cyclobutenen, von denen nur das stabilere *cis*-Isomere die Pyrolyse aus dem Ausgangsprodukt übersteht^[16]. Als Grund für diese Unterschiede kann man die größere sterische Behinderung im Übergangszustand der *cis*-Verbindung ansehen, bei der durch die beginnende Drehung eine Methylgruppe bzw. ein Chloratom nahe an ein Wasserstoffatom gelangt. Bei den tetrasubstituierten Verbindungen müssen sich sogar zwei Methylgruppen gegeneinander bewegen.

Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn eine Konrotation zu Diolefinen führen würde, in denen min-



Schema 4

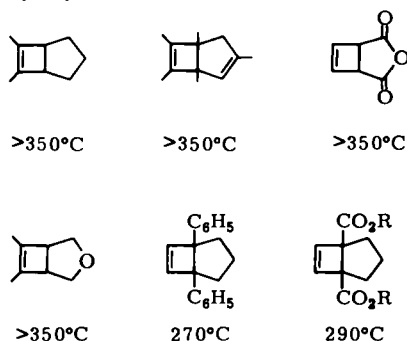
[15a] *R. Criegee*, *D. Seebach*, *R. E. Winter*, *B. Börretzen* u. *H. A. Brune*, *Chem. Ber.* 98, 2339 (1965).

[16] *R. Criegee*, *W. Hörauf* u. *W. D. Schellenberg*, *Chem. Ber.* 86, 126 (1953); *M. Avram*, *I. Dinulescu*, *M. Elial*, *M. Farcasiu*, *E. Marcia*, *G. Mateescu* u. *C. D. Nenitzescu*, *ibid.* 97, 372 (1964).

destens eine der Doppelbindungen als *trans*-Doppelbindung in einem nicht zu großen Ring zu liegen käme. Das wäre bei solchen Cyclobutenen der Fall, in denen ein Ring oder mehrere Ringe an die *cis*-3,4-Valenzen des Cyclobutens ankondensiert sind (Schema 4).

In diesen Fällen kann normalerweise nur eine Disrotation zu ungespannten Reaktionsprodukten und damit über einen weniger gespannten Übergangszustand führen. Da aber bei einer Disrotation die elektronische Hilfe der Doppelbindung fehlt, muß die Aktivierungsenergie zur Spaltung der C–C-Bindung um vieles höher liegen.

Ein besonders reichhaltiges Material liegt vor über die Bicyclo[3.2.0]heptene und verwandte Verbindungen^[17]. Sie zeichnen sich durch eine hohe thermische Stabilität aus und pyrolysieren erst über 350 °C. Die Isomerisierung zu Cycloheptadien- oder -trien-Derivaten ist dabei meist durch Folge- oder Nebenreaktionen kompliziert. Es ist in diesen Fällen gleichgültig, ob der ankondensierte Fünfring carbocyclisch oder heterocyclisch, ob er gesättigt oder ungesättigt ist. Beispiele zeigt Schema 5. Unter den Formeln stehen die charakteristischen Reaktionstemperaturen ($T_k = 10^{-4}$) für die Pyrolyse.



Schema 5

Die ersten vier Verbindungen in Schema 5, die an den Brückenköpfen nur Wasserstoff oder Methyl tragen, benötigen mindestens 350 °C zur Isomerisierung. Die Reaktion wird wesentlich erleichtert, wenn die Brückenkopfsubstituenten Phenyl- oder Alkoxycarbonylgruppen sind^[18]. Man kann das damit deuten, daß die Disrotation über kurzlebige Diradikale führt, die durch die genannten Gruppen stabilisiert werden.

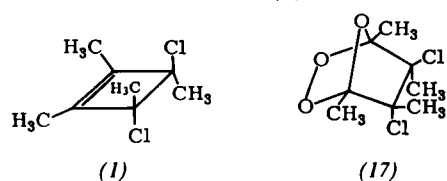
Bei größeren ankondensierten Ringen müssen bei der Valenzisomerisierung ebenfalls größere Ringe entstehen. In diesen muß aber die durch eine *trans*-Doppelbindung hervorgerufene Spannung abnehmen. Man kann daher erwarten, daß von einer bestimmten Ringgröße an der Konrotationsmechanismus wieder möglich wird. Das sollte sich in einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit in einem solchen System äußern. Durch die im Teil 1 besprochene säurekatalysierte Ringschlußreaktion sind Cyclobutene mit in 3- und 4-Stellung ankondensierten Ringen zugänglich geworden,

[17] Beispielsweise R. Criegee u. H. Furrer, Chem. Ber. 97, 2949 (1964); W. Adam, ibid. 97, 1811 (1964); R. Criegee, U. Zirnigbl, H. Furrer, D. Seebach u. G. Freund, ibid. 97, 2942 (1964).

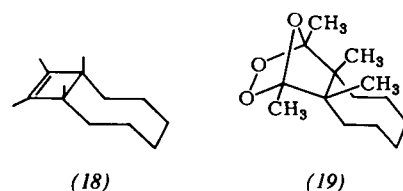
[18] J. Rigaudy u. P. Courtot, Tetrahedron Letters 1961, 95; P. Courtot, Ann. Chimie (13) 8, 197 (1963); R. Askani, Chem. Ber. 98, 2322 (1965).

die sich als Ausgangsverbindungen für Pyrolysen eignen. Wichtig ist aber die sterische Verknüpfung der beiden Ringe. Während bei Bicyclo[3.2.0]heptenen und Bicyclo[4.2.0]octenen eine *trans*-Verknüpfung zu erheblicher Spannung führen würde, muß bei größerer Gliederzahl eine *trans*-Verknüpfung der Ringe durchaus erwogen werden.

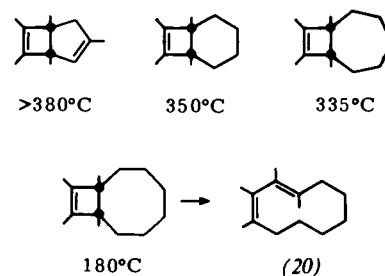
Wir haben die Frage beim Tetramethyl-bicyclo[6.2.0]decen mit einer von Korber^[19] am Dichlorid (1) ausgearbeiteten Methode geprüft. Es ging bei dieser Verbindung um die Frage, ob deren Chloratome zueinander in *cis*- oder *trans*-Stellung stehen. In beiden Fällen sind jeweils zwei Methylgruppen äquivalent, so daß nur je ein Singulett für die beiden Arten der Methylgruppen zu erwarten ist. Das Ozonid von (1) kann in drei Formen, nämlich einer *trans*- und zwei *cis*-Formen, vorkommen. Während in den *cis*-Formen die Methylgruppen nach wie vor paarweise äquivalent sind, ist das bei der *trans*-Form (17) nicht mehr der Fall. Die diedrischen Winkel zwischen den Chlorvalenzen und den Methylvalenzen sind nämlich verschieden geworden, so daß die Methylgruppen in 1- und 2-Stellung und auch diejenigen in 3- und 4-Stellung eine verschiedene Umgebung haben. Die gefundene Aufspaltung der Methylgruppensingulett im NMR-Spektrum beweist die *trans*-Stellung der Chloratome im Ozonid und damit auch im Dichlorid (1)^[20].



Ebenso liegen die Verhältnisse beim Kohlenwasserstoff (18). Während in (18) sowohl bei *cis*- als auch bei *trans*-Verknüpfung die Methylgruppen an den Brückenköpfen äquivalent sind, ist das bei dem Ozonid von (18) nur in der *cis*-Form der Fall. Das NMR-Signal für die Methylgruppen an den Brückenköpfen ist aber im Kohlenwasserstoff (18) und in seinem Ozonid (19) ein scharfes Singulett, so daß die Ringe *cis*-verknüpft sein müssen.



Schema 6 zeigt die charakteristischen Reaktionstemperaturen ($T_k = 10^{-4}$) für die Pyrolyse von vier Kohlenwasserstoffen der 4.5-, 4.6-, 4.7- und 4.8-Reihe^[9].



Schema 6

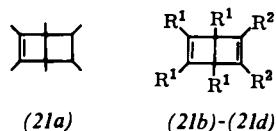
[19] H. Korber, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1968.

[20] Dieser Befund steht im Gegensatz zu einer früheren Vermutung. Vgl. R. Criegee u. K. Noll, Liebigs Ann. Chem. 627, 1 (1959).

Während die drei ersten Verbindungen ähnliche Werte zeigen, tritt beim Übergang zum 8-Ringsystem ein großer Sprung ein: Die thermische Isomerisierung gelingt weit leichter. Die charakteristische Reaktionstemperatur ist fast gleich der eines tetra-substituierten monocyclischen Cyclobutens. Offensichtlich findet wie bei diesem Konrotation statt. Das Reaktionsprodukt muß dann ein *cis,trans*-Cyclodecadien (20) sein, das sich ohne wesentliche Spannung mit Modellen aufbauen läßt. Die Verbindung zeigt kein UV-Maximum, was mit dem Verhalten des unsubstituierten *cis,trans*-1,3-Cyclodecadiens übereinstimmt [21]. Leider lassen die übrigen spektralen Daten keine Entscheidung über die Konfiguration des Diens zu. Erwünscht wären daher Untersuchungen mit Systemen noch höherer Gliederzahl, möglichst je in beiden sterischen Verknüpfungsarten [*].

Aus ganz anderen Gründen verläuft die Valenzisomerisierung leichter, wenn der ankondensierte zweite Ring ein Vier- oder ein Dreiring ist. Hier ist ebenfalls keine energetisch begünstigte Konrotation möglich, aber die Disrotation wird durch die zusätzliche Spannung des zweiten Ringes erleichtert. Die Werte in Tabelle 2 sind einem größeren Material entnommen [15a].

Tabelle 2. Aktivierungsenergie E_A , charakteristische Reaktionstemperatur $T_k = 10^{-4}$ und Reaktionsenthalpie ΔH bei der Pyrolyse der Verbindungen (21a)–(21d) [15a].



	R ¹	R ²	E_A (kcal/mol)	$T_k = 10^{-4}$ (°C)	ΔH (kcal/mol)
(21a)			42	195	
(21b)	CH ₃	CH ₃	37 [21a]	150	–59,5 [21a]
(21c)	CH ₃	CO ₂ CH ₃	28	97	–67
(21d)	H	H		55	

Die Reaktionstemperaturen liegen ungefähr gleich hoch wie bei Hexamethylcyclobuten oder niedriger. Obwohl durch die Einführung einer Doppelbindung auch in den zweiten Vierring ein stabiles aromatisches System entsteht, und obwohl die Reaktionsenthalpie dadurch um ca. 36 kcal erhöht werden dürfte, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit nicht sprunghaft. Der Einfluß der Substituenten ist größer als der der zweiten Doppelbindung. Daß dieses überhaupt einen Einfluß hat, kann mit der höheren Spannung eines Cyclobutenrings gegenüber einem Cyclobutanring erklärt werden. Von einem Cyclobuten mit einem ankondensierten Dreiring ist nur ein Beispiel bekannt. Auch hier erfolgte

[21] A. T. Blomquist u. A. Goldstein, J. Amer. chem. Soc. 77, 998 (1955).

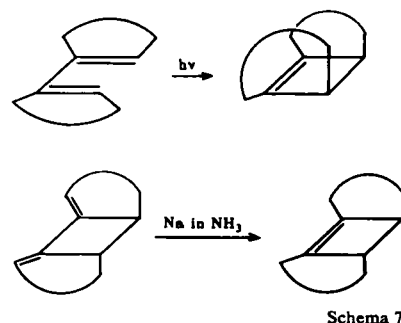
[*] Anmerkung bei der Korrektur (12. Juni 1968): Nach P. Radlick u. W. Fenical (Tetrahedron Letters 1967, 4901) wird auch das unsubstituierte Bicyclo[6.2.0]dec-9-en bei 200 °C isomerisiert, wobei 95 % des *cis,trans*-1,3-Cyclodecadiens entstehen.

[21a] Diese Werte verdanken wir einer persönlichen Mitteilung von Herrn Dr. J. F. M. Oth, Brüssel.

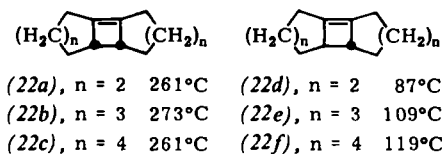
te eine leichte disrotatorische Ringöffnung, die hier zu Cyclopentadien führt [22].

Eine letzte Untersuchungsreihe befaßt sich mit Cyclobutenen, die in 1,4- und 2,3-Stellung, d. h. „seitlich“, je einen Ring ankondensiert enthalten. Von Verbindungen dieser Art sind je zwei Stereoisomere möglich, in denen die Seitenringe an den C-Atomen 3 und 4 des Cyclobutens in *cis*- bzw. *trans*-Stellung eingreifen. Die *cis*-Verbindungen sind *meso*-, die *trans*-Isomeren racemische Formen. Untersucht wurden jeweils die beiden Vertreter mit sechs-, sieben- und achthgliedrigen Seitenringen.

Die eine Serie entsteht, wie schon Crowley [23] und etwas später Dauben [24] am Beispiel der 6.4.6-Ringverbindung gezeigt haben, durch Belichtung von Bis-cycloalkenyliden. Reinhardt [25] gewann so auch die beiden anderen *meso*-Formen. Ihm gelang auch die Gewinnung der drei isomeren Racemate, und zwar durch Birch-Reduktion der tricyclischen Diene, die ihrerseits aus den monocyclischen Allenen mit sechs, sieben oder acht Gliedern entstehen [26] (Schema 7).



Nur bei der zweiten Gruppe kann eine Valenzisomerisierung unter Konrotation zu Bicyclen mit *cis*-Doppelbindungen in beiden Ringen führen. Es ist also zu erwarten, daß alle racemischen Verbindungen bei tieferer,



Schema 8

alle *meso*-Verbindungen bei höherer Temperatur isomerisieren. Die Messungen bestätigen diese Voraussage. Schema 8 zeigt die charakteristischen Reaktionstemperaturen ($T_k = 10^{-4}$) der Kohlenwasserstoffe (22a)–(22f).

[22] J. J. Brauman, L. E. Ellis u. E. E. van Tamelen, J. Amer. chem. Soc. 88, 846 (1966); J. J. Brauman u. D. M. Golden, ibid. 90, 1920 (1968); die Aktivierungsenergie beträgt 26,9 kcal, $T_k = 10^{-4}$ berechnet sich zu 48 °C.

[23] K. J. Crowley, Tetrahedron 21, 1001 (1965).

[24] W. G. Dauben, R. L. Cargill, R. M. Coates u. J. Saltiel, J. Amer. chem. Soc. 88, 2742 (1966).

[25] R. Criegee u. H. G. Reinhardt, Chem. Ber. 101, 102 (1968).

[26] J. W. Ball u. S. R. Landor, J. chem. Soc. (London) 1962, 2298; G. Wittig u. P. Fritze, Angew. Chem. 78, 905 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 846 (1966).

Die *cis*-Cyclobutenderivate benötigen eine um 140 bis 180 °C höhere Isomerisierungstemperatur als die Derivate der *trans*-Reihe. Die Aktivierungsenergien liegen – soweit gemessen – in der ersten Gruppe um 12–18 kcal höher als in der zweiten.

Bemerkenswert sind zwei Umstände. Die besonders leicht eintretende Isomerisierung des 6.4.6-Racemates spiegelt die besondere Spannung dieses Systems wieder, die man auch an Dreiding-Modellen erkennen kann. Merkwürdiger ist die Tatsache, daß die drei *meso*-Tricyclen zwar viel schwerer als die racemischen Isomeren, aber wesentlich leichter als die Bicyclen mit in 3,4-Stellung angegliederten Ringen pyrolysieren, obwohl in beiden Fällen eine Disrotation vorliegt und die Verminderung der Spannung bei der Isomerisierung ähnlich groß sein dürfte. Nimmt man, wie schon oben diskutiert, bei der Disrotation instabile Diradikale als Zwischenprodukte an, so müßten die Bicyclen (die ja alle an den Kondensationsstellen Methylgruppen tragen) sogar schneller reagieren, weil bei ihnen die Diradikale ditertiär wären. Man kann für die größere Reaktionsfähigkeit der Tricyclen vier Gründe vermuten:

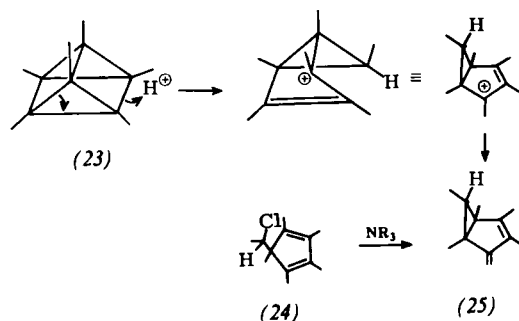
1. Bei der Disrotation kommen bei den Tricyclen im Übergangszustand nur zwei H-Atome in Nachbarschaft, bei den Bicyclen aber zwei Methylgruppen.
2. Bei der Isomerisierung der Tricyclen wird die Entropie der Systeme erhöht, weil dabei Bis-cycloalkenyle mit freier Drehbarkeit um die zentrale C–C-Bindung entstehen.
3. Zur Bildung von *cis*-Doppelbindungen muß bei den Tricyclen eine Disrotation der großen Gruppen „nach außen“, bei den Bicyclen dagegen „nach innen“ eintreten. Letzteres ist aber nur möglich, wenn gleichzeitig die vier C-Atome des Cyclobutenrings stark aus der ebenen Lage herausgedreht werden. Vermutlich bedeutet das schon für den Übergangszustand eine besonders hohe Energie.
4. Bei den Tricyclen entstehen durch die Ringöffnung Diene mit wahrer Konjugation, während die aus den Bicyclen sich bildenden Diene durch das Fehlen eines UV-Maximums das Fehlen einer Konjugation anzeigen. Zudem ist hier bei den Reaktionsprodukten mit einer starken transannularen Wechselwirkung zu rechnen.

Welche dieser Möglichkeiten wirklich eine Rolle spielt, läßt das bisherige Versuchsmaterial nicht erkennen.

[27] W. Schäfer u. H. Hellmann, *Angew. Chem.* 79, 566 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 518 (1967); H. Hellmann, *Chimia* 22, 50 (1968).

3. Säureisomerisierung von Hexamethyl-prisman

Bisher war nur von Isomerisierungen von Cyclobutenen die Rede. Zum Schluß soll aber wenigstens noch ein Beispiel für die Isomerisierung eines Cyclobutans gebracht werden, das extrem leicht durch Säuren umgelagert wird. Wenn man den gesättigten Kohlenwasserstoff Hexamethyl-prisman (23), bestehend aus drei Vierringen und zwei Dreiringen, bei Raumtemperatur in CCl₄-Lösung mit katalytischen Mengen Trifluoressigsäure behandelt, so isomerisiert er in wenigen Stunden. Im Gegensatz zu thermischen oder metallkatalysierten Umlagerung entsteht aber hierbei keines der Valenzisomeren, Hexamethyl-Dewarbenzol oder Hexamethylbenzol, sondern unter Wasserstoffverschiebung nahezu quantitativ ein Pentamethylmethylen-bicyclo[3.1.0]hexen (25). Die Reaktion ist stereospezifisch, denn von den beiden möglichen Stereoisomeren ist nur dasjenige mit einer *exo*-Methylgruppe an C-6 vorhanden. Die Substanz ist schon von Schäfer^[27] aus Hexamethyl-Dewarbenzol über das Cyclopentadienderivat (24)^[27a] durch Behandlung mit Basen – neben geringeren Mengen des *endo*-Isomeren – gewonnen worden. Man kann vorläufig den in Schema 9 gezeigten Reaktionsablauf als wahrscheinlich annehmen.



Schema 9

Hexamethyl-Dewarbenzol kann bei dieser Reaktion kein Zwischenprodukt sein, denn es bleibt, gleichen Bedingungen ausgesetzt, unverändert. Das Proton öffnet eine Bindung zwischen zwei Vierringen. Die treibende Kraft der Reaktion ist die Verminderung der großen Ringspannung des Prismansystems.

Eingegangen am 12. September 1967 [A 640]

[27a] Von den Autoren ursprünglich als 5-Chlor-1,2,3,4,5,6-hexamethyl-1,3-cyclohexadien formuliert.