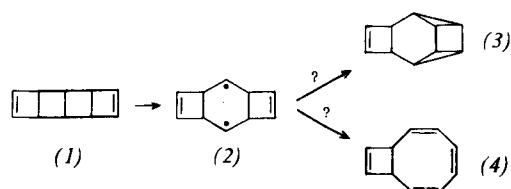


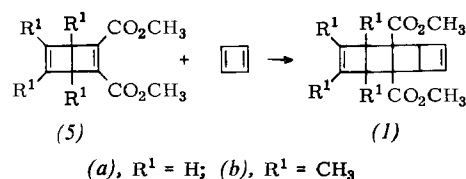
Thermolyse des Tetracyclo[4.4.0.0^{2,5}.0^{7,10}]-deca-3,8-dien-Systems. π -Homokonjugation oder σ -Hyperkonjugation?[*]

Von Hans-Dieter Martin und Mirko Hekman^[*]

Wir berichten über das unterschiedliche Thermolyseverhalten zweier Vertreter des (CH)₁₀-Systems (1)^[1], und zwar (1a) und (1b). Dabei interessierte besonders, ob sich ein intermediäres 1,4-Diradikal (2)^[2] durch intramolekulare Cycloaddition an eine Doppelbindung zu (3) analog einigen 1,3-Diradikalen^[3] stabilisiert, oder ob (2) unter Spaltung einer σ -Bindung zu (4) fragmentiert.



(1a) ist nicht durch die photochemische Butadien-Cyclobuten-Isomerisierung aus (6) zugänglich^[4]. Wir synthetisierten (1a) aus dem Dewar-Benzol (5a) und Cyclobutadien. (1a) bildet farblose Kristalle vom Fp = 61–63°C (aus Pentan) [NMR (60 MHz, CCl₄): 3.72 (4H, m), 6.40 (6H, s), 6.72 τ (4H, m); Massenspektrum: m/e = 246 (M⁺)].

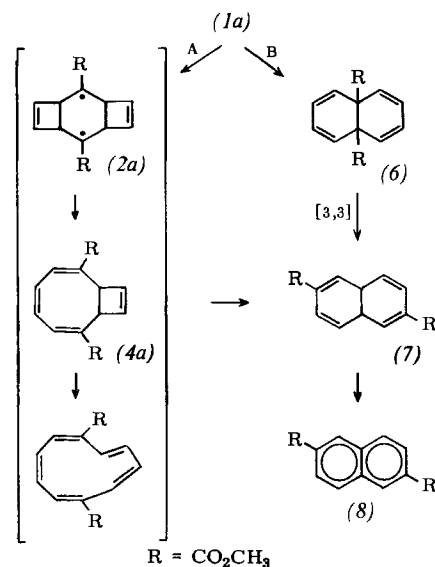


Endprodukt der Thermolyse (50–80°C in CCl₄) von (1a) ist 9,10-Dihydronaphthalin (7) [NMR(CDCl₃): τ = 2.90 (2H, m), 3.45 (2H, d, J_{AB} = 9.5 Hz), 3.85 (2H, d, J_{AB} = 9.5 Hz), 6.20 (6H, s), 6.93 (2H, m); UV in CH₃CN: $\lambda_{max}(\epsilon)$ = 285 nm (\approx 2600^[5])]. Aufgrund des UV-Spektrums müssen die beiden Sechsringe in (7) *trans*-verknüpft sein [die unsubstituierten 9,10-Dihydronaphthaline unterscheiden sich drastisch in ihren Elektronenspektren; $\lambda_{max}(\epsilon)$: *cis* 248 nm (4072)^[6], *trans* 276 nm (3850)^[7]].

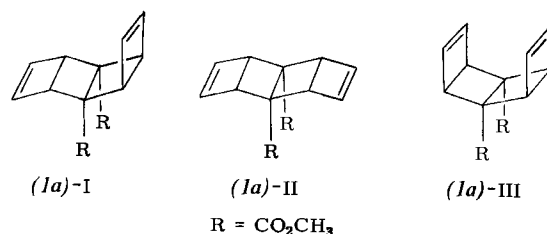
(7), das einzige definierte Produkt der Thermolyse, aromatisiert leicht zu 2,6-Bis(methoxycarbonyl)naphthalin (8), identisch mit einer authentischen Probe. Für die Bildung von (7) bieten sich die Wege A und B an. Es erscheint unwahrscheinlich, daß (7) nach B entsteht [zumal man dann *cis*-verknüpftes (7) erwarten würde], da bei der Thermolyse von (6)^[8] ein Gemisch mehrerer Dihydronaphthaline gebildet wird. Ferner begünstigen die radikalstabilisierenden Methoxycarbonylgruppen eine Spaltung gemäß A.

[*] Dr. H.-D. Martin und Dipl.-Ing M. Hekman
Chemisches Laboratorium der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

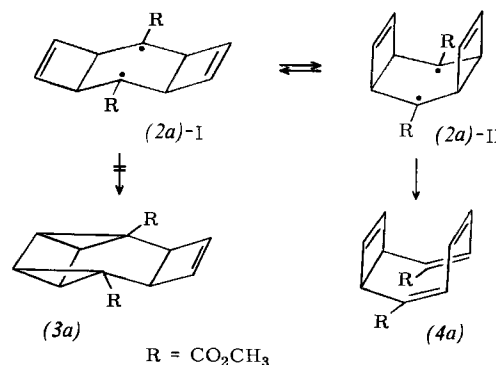
[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung. – 5. Mitteilung über Kleine Ringe. – 4. Mitteilung: H.-D. Martin u. M. Hekman, Angew. Chem. 84, 995 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 926 (1972). 3. Mitteilung: [3].



Die Geometrie von (1a) ist unbekannt. Aufgrund des NMR-Spektrums können wir mit einiger Wahrscheinlichkeit (1a)-I und (1a)-III ausschließen. Doppelresonanzexperimente zeigen, daß Einstrahlung bei τ = 6.72 das Multiplett bei τ = 3.72 zum Singulett (W₁₁ = 0.7 Hz) zusammenfallen läßt. Dies kann als Argument gegen (1a)-I angesehen werden. Die olefinischen Protonen von (1a)-III würde man bei wesentlich höherem Feld erwarten ($\tau \approx$ 4.5–4.8^[9]).



Eine intramolekulare Cycloaddition von (2a) zu (3a) wird nicht beobachtet. Vielmehr lassen sich die Befunde folgendermaßen deuten: Das Diradikal (2a) existiert in zwei Konformeren (2a)-I und (2a)-II.

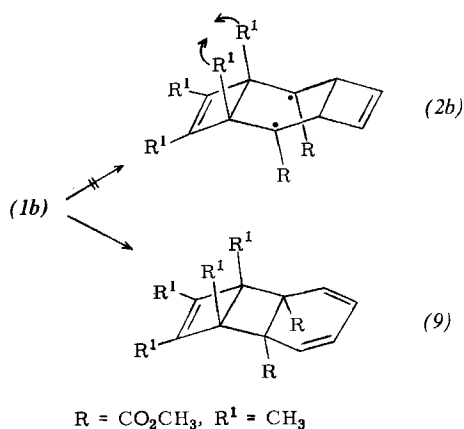


Eine Wechselwirkung vom „through space“-Typ^[10] zwischen den radikalischen Zentren und den Doppelbindungen in (2a)-I ist aufgrund der Geometrie möglich (π -Homokonjugation) und könnte für die Bildung von (3a)

bestimmend sein, wird jedoch nicht beobachtet. Hingegen ist in beiden Konformationen die „through bond“-Wechselwirkung^[10, 11] der beiden Radikalzentren über die dazwischenliegende σ -Bindung (Hyperkonjugation) nicht zu vernachlässigen. Dominiert dieser Konjugationstyp, so wird die Fragmentierung zu (4a) bevorzugt. Dies ist hier der Fall. Die Tatsache, daß bei der Thermolyse von Bicyclo[2.2.0]hexanen^[12] überwiegend *cis*, *trans*-Diene entstehen, kann mit der Sessel-Konformation des intermediären Diradikals erklärt werden. (2a)-II jedoch ist nicht fähig, eine solche Konformation einzunehmen.

Eine weitere Stütze für Weg A bietet die Thermolyse des aus (5b) und Cyclobutadien erzeugten Tetracyclus (1b) [NMR (CDCl₃): τ = 3.70 (2H, m), 6.36 (6H, s), 6.59 (2H, m), 8.50 (6H, s), 8.89 (6H, s); Massenspektrum: m/e = 302 (M⁺); Fp = 91–92°C (aus Pentan)].

(1b) ist erheblich thermostabiler als (1a). Erst ab 150°C tritt eine Fragmentierung auf, die als Hauptprodukt Phthalsäuredimethylester liefert, vermutlich durch Öffnung des unsubstituierten Cyclobutenringes in (1b) zu (9) und anschließende Alder-Rickert-Spaltung. (9) konnte unter den notwendigerweise drastischen Bedingungen nicht nachgewiesen werden. Die sterische Behinderung der beiden Methylgruppen in (2b) erhöht die Aktivierungsenergie für die Bildung dieses Radikals im Vergleich zur Reaktion (1a) → (2a); die Ringöffnung zu (9) dominiert.



Die Kinetik der Thermolyse von (1a) in Perchlorbutadien wurde zwischen 50 und 80°C gemessen. Die nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelten Parameter (E_a = 24.5 kcal/mol, $\log A$ = 12.0, ΔS^\ddagger = -5.8 cal grad⁻¹ mol⁻¹, ΔH^\ddagger = 23.8 kcal/mol, ΔG^\ddagger = 25.7 kcal/mol bei T_m = 338°K) stützen ebenfalls einen unimolekularen Zerfall nach Weg A und nicht nach B, denn für die Öffnung eines Cyclobutenringes in (1a) würde man erwarten $E_a \geq 27$ kcal/mol und $\log A \approx 14$ ^[13]. Die negative Aktivierungsentropie ist hiermit unvereinbar, läßt sich jedoch mit der Bildung eines resonanzstabilisierten Diradikals (2a) befriedigend deuten. Die im Vergleich zu Bicyclo[2.2.0]hexan (E_a = 36 kcal/mol) reduzierte Aktivierungsenergie erklärt sich zwanglos durch den Einfluß der Methoxycarbonylgruppen.

Die Kinetik der Thermolyse von (1b) ist aufgrund von Nebenreaktionen komplizierter. Die Abnahme von (1b) (Σk_i) liefert eine scheinbare Aktivierungsenergie ($\Sigma k_i E_i / \Sigma k_i$) E_s = 34 kcal/mol und $\log A_s$ = 14.4. Da die Bildung von Phthalsäuredimethylester Hauptreaktion ist, kann man setzen $k_{(1b) \rightarrow (9)} = k_1 > k_2, k_3 \dots$. Die durch die Abnahme von (1b) gemessenen Parameter sind also eine Näherung für die Werte der Reaktion (1b) → (9); der Zerfall von

(9) ist sicher nicht geschwindigkeitsbestimmend. Der Unterschied zwischen den A-Faktoren $10^{12.0}$ und $\approx 10^{14}$ für (1a) bzw. (1b) verdeutlicht ebenfalls drastisch die Verschiedenheit des Thermolysemechanismus. Der vorgeschlagene Weg für (1b) steht mit $\log A \approx 14$ im Einklang^[13]. Die Spaltung des (9) zugrunde liegenden Systems unter Aromatisierung ist nicht unerwartet^[14].

Das 1,4-Diradikal (2a) verhält sich also in Übereinstimmung mit der Theorie^[11] anders als 1,3-Diradikale, bei denen die intramolekulare Cycloaddition^[3] (durch π -Homokonjugation kontrolliert) zum ausschließlichen Reaktionsverlauf werden kann.

Eingegangen am 19. März 1973,
ergänzt am 19. April 1973 [Z 832]

[1] R. Pettit, C. F. Emerson, L. W. Watts u. J. D. Fitzpatrick, Chem. Eng. News 43, Nr. 34, S. 38 (1965).

[2] L. A. Paquette, M. R. Short u. J. F. Kelly, J. Amer. Chem. Soc. 93, 7179 (1971).

[3] H.-D. Martin, Chimia 26, 16 (1972).

[4] W. Grimme, H. J. Riebel u. E. Vogel, Angew. Chem. 80, 803 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 823 (1968).

[5] Durch Differenzmessung eines Gemisches von (7) und (8).

[6] W. v. E. Doering, B. M. Ferrier, E. T. Fossel, J. H. Hartenstein, M. Jones, G. Klumpp, R. M. Rubin u. M. Saunders, Tetrahedron 23, 3943 (1967).

[7] S. Masamune, R. T. Seidner, H. Zenda, M. Wiesel, N. Nakatsuka u. G. Bigam, J. Amer. Chem. Soc. 90, 5286 (1968).

[8] E. Vogel, W. Meckel u. W. Grimme, Angew. Chem. 76, 786 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 643 (1964).

[9] A. P. Marchand u. J. E. Rose, J. Amer. Chem. Soc. 90, 3724 (1968).

[10] R. Gleiter, E. Heilbronner, M. Hekman u. H.-D. Martin, Chem. Ber. 106, 28 (1973).

[11] R. Gleiter, W.-D. Stohrer u. R. Hoffmann, Helv. Chim. Acta 55, 893 (1972).

[12] L. A. Paquette u. J. A. Schwartz, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3215 (1970).

[13] Siehe Tabelle XII bei H. M. Frey u. R. Walsh, Chem. Rev. 69, 103 (1969).

[14] G. Maier u. M. Schneider, Angew. Chem. 83, 885 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 809 (1971); S. Masamune, M. Suda, H. Ona u. L. M. Leichter, Chem. Commun. 1972, 1268.

Eindeutiger Nachweis der Spiro-Konjugation bei [1.2]-Spirenen^[**]

Von Heinz Dürr, Bernd Ruge und Heribert Schmitz^[*]

Konjugierte Polyensegmente („Bänder“^[1]) sollten bei Verknüpfung über ein formal sp^3 -hybridisiertes C-Atom zu einem Spiren eine Wechselwirkung aufweisen, die als Spiro-Konjugation bezeichnet wird^[2]. Nach HMO^[2] und CNDO/2-Rechnungen^[3] ist für [1.2]-Spirenen^[**] infolge der Wechselwirkung der π -Bänder eine Stabilisierung des HOMO zu erwarten, während die Energie des LUMO weitgehend unverändert bleibt^[2, 3]. Dies sollte zu einer hypsochromen Verschiebung der längstwelligen UV-Bande – verglichen mit der des partiell hydrierten Systems (7) – führen.

Elektronische sowie sterische Effekte von Substituenten können jedoch eine Störung des Systems bewirken, so daß die Spiro-Konjugation verdeckt wird. So läßt das Spiren (5c) keine eindeutigen Schlüsse auf eine Spiro-Konjugation zu^[2], während bei (5d) und (5e) eine deutliche hypsochrome Verschiebung im UV-Spektrum beobachtet

[*] Prof. Dr. H. Dürr, Dipl.-Chem. B. Ruge und cand. chem. H. Schmitz
Institut für organische Chemie der Universität
66 Saarbrücken

[**] Stammverbindung der [1.2]-Spirene ist Spiro[2.4]hepta-1,4,6-trien.