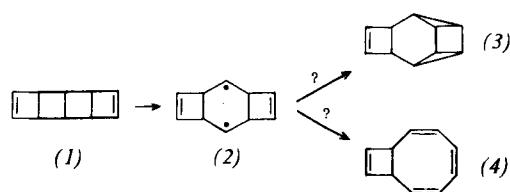


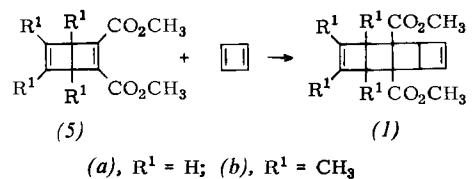
Thermolyse des Tetracyclo[4.4.0.0^{2,5}.0^{7,10}]-deca-3,8-dien-Systems. π -Homokonjugation oder σ -Hyperkonjugation?^[**]

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 $F_p=61-63^{\circ}\text{C}$ (aus Pentan) [NMR (60 MHz, CCl_4): 3.72 (4H, m), 6.40 (6H, s), 6.72 τ (4H, m); Massenspektrum: $m/e=246$ (M^+)].

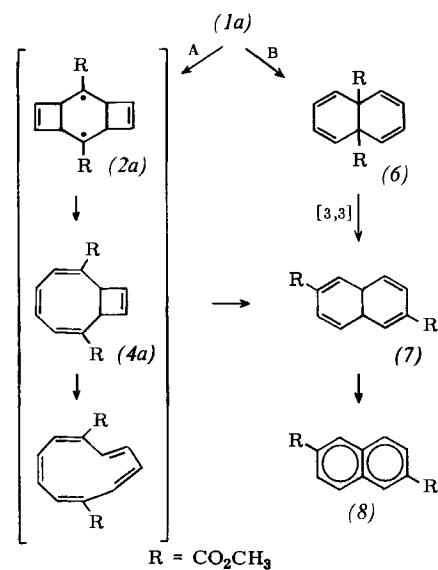


Endprodukt der Thermolyse ($50-80^{\circ}\text{C}$ in CCl_4) von (1a) ist 9,10-Dihydronaphthalin (7) [NMR(CDCl_3): $\tau=2.90$ (2H, m), 3.45 (2H, d, $J_{\text{AB}}=9.5$ Hz), 3.85 (2H, d, $J_{\text{AB}}=9.5$ Hz), 6.20 (6H, s), 6.93 (2H, m); UV in CH_3CN : $\lambda_{\text{max}}(\varepsilon)=285$ nm (≈ 2600)]. Aufgrund des UV-Spektrums müssen die beiden Sechsringe in (7) *trans*-verknüpft sein [die unsubstituierten 9,10-Dihydronaphthaline unterscheiden sich drastisch in ihren Elektronenspektren; $\lambda_{\text{max}}(\varepsilon)$: *cis* 248 nm (4072), *trans* 276 nm (3850)].

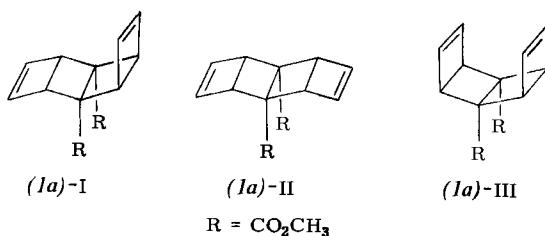
(7), das einzige definierte Produkt der Thermolyse, aromatisiert leicht zu 2,6-Bis(methoxycarbonyl)naphthalin (8), identisch mit einer authentischen Probe. Für die Bildung von (7) bieten sich die Wege A und B an. Es erscheint unwahrscheinlich, daß (7) nach B entsteht [zumal man dann *cis*-verknüpftes (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

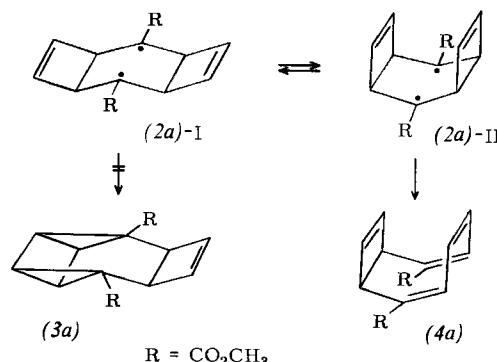
[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung. – 5. Mitteilung über Kleine Ringe. – 4. Mitteilung: H.-D. Martin u. M. Hekman, Angew. Chem. 84, 995 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 926 (1972). 3. Mitteilung: [3].



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 $\tau=6.72$ das Multiplett bei $\tau=3.72$ zum Singulett ($W_{\text{H}}=0.7$ 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 ($\tau \approx 4.5-4.8$).



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.

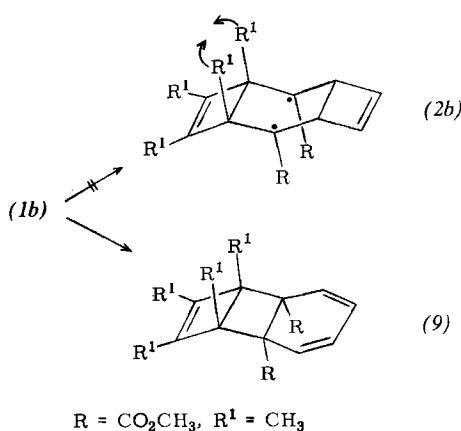


Eine Wechselwirkung vom „through space“-Typ^[10] zwischen den radikalischen Zentren und den Doppelbindungen in (2a)-I ist aufgrund der Geometrie möglich (π -Homokonjugation) und könnte für die Bildung von (3a)

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) \rightarrow (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, $\log A = 12.0$, $\Delta S^* = -5.8$ cal grad⁻¹ mol⁻¹, $\Delta H^* = 23.8$ kcal/mol, $\Delta G^* = 25.7$ 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 zwangsläufig durch den Einfluß der Methoxycarbonylgruppen.

Die Kinetik der Thermolyse von (1b) ist aufgrund von Nebenreaktionen komplizierter. Die Abnahme von (1b) ($\sum k_i$) liefert eine scheinbare Aktivierungsenergie ($\sum k_i E_i / \sum k_i$) $E_s = 34$ 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) \rightarrow (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^[15] (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]-Spirene^[**] infolge der Wechselwirkung der π -Bänder eine Stabilisierung des HOMOs zu erwarten, während die Energie des LUMOs 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.