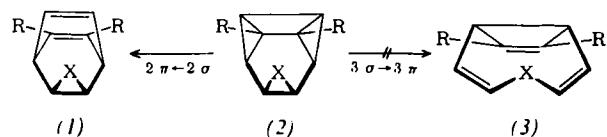


Einfach überbrückte *cis*-Oxa- und *cis*-Aza-tris- σ -homobenzol-Systeme; Synthese und $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Isomerisierung^{**}

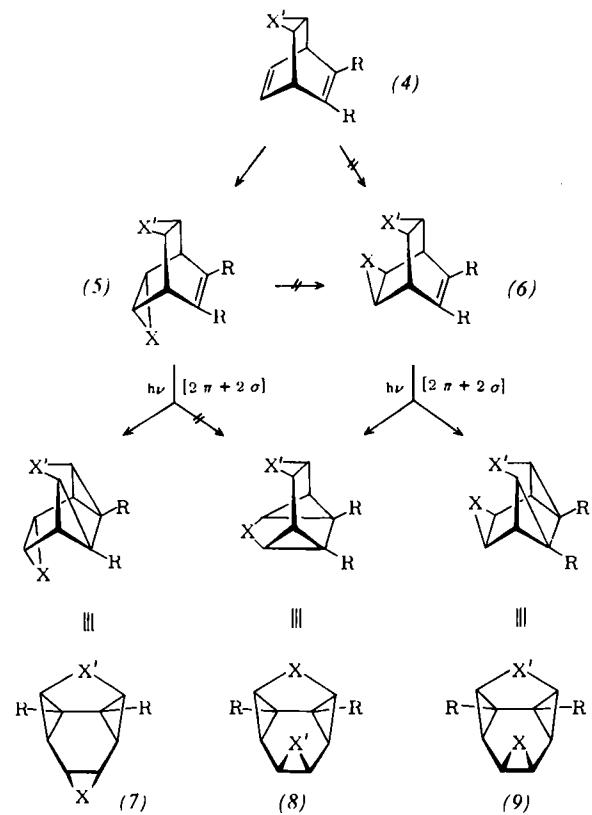
Von Horst Prinzbach, Shinzo Kagabu und Hans Fritz^[*]

Die null-überbrückten *cis*-Tris- σ -homobenzol-Verbindungen (2) ($X = \text{CH}_2, \text{CHCO}_2\text{CH}_3, \text{O}; R = \text{CO}_2\text{CH}_3, \text{CF}_3, \text{CH}_3$) nehmen insofern eine Sonderstellung ein, als die Thermolyse nicht unter der üblichen $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Spaltung zu (3) (6-Elektronenprozeß), sondern unter $2\sigma \rightarrow 2\pi$ -Spaltung zu (1) (4-Elektronenprozeß) verläuft^[1]. Die Hypothese, daß hierfür der mehrfach anellierte Vierring verantwortlich ist, sollte am Modell von *cis*-Tris- σ -homobenzol-Systemen mit größerer Brücke, z.B. (8) oder



(9), getestet werden. Für deren Darstellung bot sich die $[2\pi + 2\sigma]$ -Photocyclisierung der Bishomobarrelene (5) oder (6) an.

Diese Erwartungen wurden jedoch nicht erfüllt: Die Photoreaktionen mit diversen *endo,exo*-Bishomobarrelenen (5) ($X, X' = \text{CH}_2, \text{CHCO}_2\text{CH}_3, \text{O}, \text{NR}'; R = \text{CO}_2\text{CH}_3, \text{CF}_3, \text{CH}_3$) liefern praktisch ausschließlich unter Beteiligung des zum angelegten Chromophor *anti*-ständigen Dreiringes die zur $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Öffnung nicht fähigen *trans*-Tris- σ -homobenzol-Produkte (7). Die *endo,endo*-Bishomobarrelene (6) – beide Möglichkeiten der $[2\pi + 2\sigma]$ -Addition führen zu *cis*-Produkten [(8), (9)] – sind



[*] Prof. Dr. H. Prinzbach und Dipl.-Chem. S. Kagabu
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität
78 Friburg, Albertstraße 21

Dr. H. Fritz
Ciba-Geigy AG, Basel (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

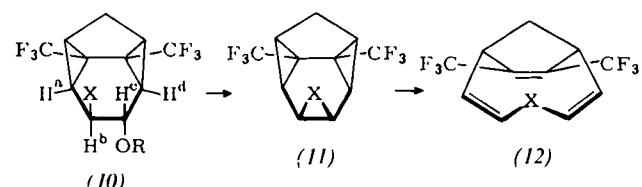
jedoch nicht zugänglich. Unabhängig von der Natur des Dreiringes in (4) ($X' = \text{CH}_2, \text{CHCN}, \text{O}$) bildet sich der zweite Dreiring ($X = \text{CH}_2, \text{CHCO}_2\text{CH}_3, \text{O}, \text{NR}'$) unter vielfach varierten Bedingungen nur von der *exo*-Seite her zu (5)^[2,3]. An den sterischen Gegebenheiten und der Umlagerungstendenz des Tricyclo[3.2.2.0]nonan-Gerüsts sind auch die Versuche gescheitert, über bekannte Schritte der Substitution und Cyclisierung eine Umwandlung (5) → (6) zu erreichen^[3].

Diese *exo-endo*-Isomerisierung ist indes auf der Stufe (7) möglich. Das aus (5) ($X = \text{O}, X' = \text{CH}_2, R = \text{CF}_3$) durch direkte Lichtenregung präparativ zugängliche „*trans*-Oxid“ (7) ($X = \text{O}, X' = \text{CH}_2, R = \text{CF}_3$)^[3], gegenüber nucleophilen Partnern sehr resistent, reagiert in einer *2 N*-Schwefelsäure-Lösung in DMSO glatt zum kristallinen *trans*-Diol (10a) (72%; $Fp = 112^\circ\text{C}$; $\tau = 5.87$ (H^b), 6.26 (H^c); $J_{b,a} = 4.2, J_{b,c} \approx 6, J_{c,d} \approx 0\text{Hz}$; $\text{CD}_3\text{COCD}_3, 270\text{MHz}$). Bei der Einwirkung von ca. 1 Äquivalent Tosylchlorid (Pyridin, 20 C, 3 Tage) läßt sich bei 60proz. Umsatz neben restlichem (10a) und dem Bistosylat (10c) (farblose Nadeln, $Fp = 127-128^\circ\text{C}$; ca. 30%; $\tau = 4.91$ (H^b), 5.23 (H^c); $J_{b,a} \approx 6.5, J_{b,c} = 3.7, J_{c,d} \approx 1\text{Hz}$; $\text{CDCl}_3, 270\text{MHz}$) chromatographisch (Kieselgel, CH_2Cl_2) ein Monotosylat isolieren (farblose Nadeln, $Fp = 106-107^\circ\text{C}$; ca. 20%), bei dem es sich nach Auswcis der $^1\text{H-NMR}$ -Daten ($\tau = 5.55$ (H^b), 5.45 (H^c); $J_{b,a} = 4.5, J_{b,c} = 5.3, J_{c,d} \approx 0\text{Hz}$; $\text{CDCl}_3, 270\text{MHz}$) um den angestrebten *exo*-Ester (10b) handelt.

Im Einklang mit der u.a. durch die substituentenabhängigen Kopplungskonstanten belegten konformativen Beweglichkeit im Gerüst (10) gelingt die Cyclisierung von (10b) zum *cis*-Mono-oxa-tris- σ -homobenzol (11a) (farblose Kristalle, $Fp = 50-51^\circ\text{C}$; 82%) unter konventionellen Bedingungen (Natriummethanolat, Äther, 20 C). Für die Darstellung des „*cis*-Imins“ (11b) haben wir die bei der Synthese des „Benzoltriimins“ aus „Benzol-trioxid“^[4] bewährte Reaktionsfolge herangezogen. In Gegenwart von wenig konzentrierter Schwefelsäure setzt sich (7) ($X = \text{O}, X' = \text{CH}_2, R = \text{CF}_3$) in DMSO mit überschüssigem Natriumazid (130 C) selektiv zum *trans*-Azidoalkohol (10d) um (farblose Kristalle, 68%, $Fp = 82.5-83^\circ\text{C}$; $\tau = 5.98$ (H^b), 6.20 (H^c); $J_{a,b} = 4.2, J_{b,c} = 7.0, J_{c,d} \approx 0\text{Hz}$; $\text{CDCl}_3, 270\text{MHz}$). Nach Veresterung zu (10e) (Tosylchlorid, Pyridin; farblose Nadeln, 96%, $Fp = 105.5-106.5^\circ\text{C}$) lassen sich Reduktion und Cyclisierung zu (11b) mit NaAlH_4 in THF erreichen (farblose Kristalle, $Fp = 87.5-88.5^\circ\text{C}$, 55%). Die Acetylierung in Pyridin/Essigsäureanhydrid zu (11c) ($Fp = 75-76^\circ\text{C}$) ist praktisch quantitativ.

Die Bis(trifluormethyl)-tris- σ -homobenzol-Verbindungen (11a)–(11c) sind thermisch stabiler als die nicht-überbrückten oxa- oder aza-analogen Diester^[1]. Oberhalb 160 C geht (11a), oberhalb 140 C (11c) – im Gegensatz zu den Homologen (2) – rasch, einheitlich und irreversibel die $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Spaltung zu den überbrückten Heterononatrienen (12a) (farblose Kristalle, $Fp = 17-18^\circ\text{C}$) bzw. (12c) ein (gelbliche Kristalle, $Fp = 75-76^\circ\text{C}$).

Die Strukturen (10)–(12) sind durch die physikalischen Daten (UV, IR, MS, ^1H -, $^{13}\text{C-NMR}$) und Elementaranalysen



- (a), $X = \text{OH}, R = \text{H}$ (a), $X = \text{O}$
 (b), $X = \text{OH}, R = \text{Tosyl}$ (b), $X = \text{NH}$
 (c), $X = \text{O-Tosyl}, R = \text{Tosyl}$ (c), $X = \text{NCOCH}_3$
 (d), $X = \text{N}_3, R = \text{H}$
 (e), $X = \text{N}_3, R = \text{Tosyl}$

gesichert. Die für die spektroskopische Charakterisierung der *cis-trans*-Isomeren (11) und (7) wie auch der Triene (12) charakteristischen Kopplungen stimmen mit den Werten für die nicht-überbrückten Oxa- und Aza-tris- σ /π-homobenzoole^[5] gut überein.

Eingegangen am 13. Mai 1974 [Z. 36]

[1] H. Prinzbach, W. Eberbach u. G. Philippoussian, *Angew. Chem.* 80, 910 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 887 (1968); R. S. Liu, *Tetrahedron Lett.* 1969, 1409; H. Prinzbach, H. Fritz, H. Hagemann, D. Hunkler, S. Kagabu u. G. Philippoussian, *Chem. Ber.* 107, 1971 (1974).

[2] H. Prinzbach, M. Klaus u. W. Mayer, *Angew. Chem.* 81, 902 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 883 (1969); H. Prinzbach u. S. Kagabu, unveröffentlicht; vgl. A. de Meijere u. C. Weitemeyer, *Angew. Chem.* 82, 359 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 376 (1970).

[3] H. Prinzbach, D. Forster, D. Hunkler u. S. Kagabu, noch unveröffentlicht.

[4] R. Schwesinger u. H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 85, 1107 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 989 (1973).

[5] H. Prinzbach u. D. Stusche, *Angew. Chem.* 82, 536 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 799 (1970); H. Prinzbach u. D. Stusche, *Helv. Chim. Acta* 54, 755 (1971).

Zweistufige Mehrzentrenreaktionen: Ein System, in dem „verbotene“ Prozesse schneller ablaufen als der „erlaubte“^[**]

Von Gerd Kaupp und Rainer Dylllick-Brenzinger^[1]

Zur Syntheseplanung erscheint unter anderem die Anwendung der Woodward-Hoffmann-Regeln^[11] attraktiv. Hierfür sind Vorhersagen besonders kleiner Aktivierungsenergien bei orbitalsymmetrieerlaubten Synchronreaktionen und Auswahlregeln für thermisch oder photochemisch erlaubte oder verbotene Prozesse charakteristisch^[11]. Die Reaktionstemperaturen für zweistufige (nicht jedoch für symmetrieverboten konzertierte^[21]) Mehrzentrenreaktionen lassen sich andererseits durch thermokinetische Inkrementrechnungen festlegen^[3]. Um sicherer entscheiden zu können, welche Reaktionsbedingungen für spezifische Beispiele innerhalb vorgegebener Reaktionsklassen besonders günstig sind, ist es daher wünschenswert, (kurzlebige) Zwischenprodukte experimentell nachzuweisen oder gegebenenfalls auszuschließen^[4]. Dazu sind quantitative Messungen an Modellsystemen des Typs



geeignet. Wir berichten jetzt über den kinetischen Nachweis eines gemeinsamen Zwischenprodukts bei den Thermolysen der Cyclopentadien-Anthracen-Addukte (1) und (2)^[5], welche suprafaciale 1,3-Verschiebung sowie [4+4]- und [4+2]-Cycloreversionen umfassen (vgl. Formelschema), und vergleichen dies mit dem Photolyseergebnis^[5].

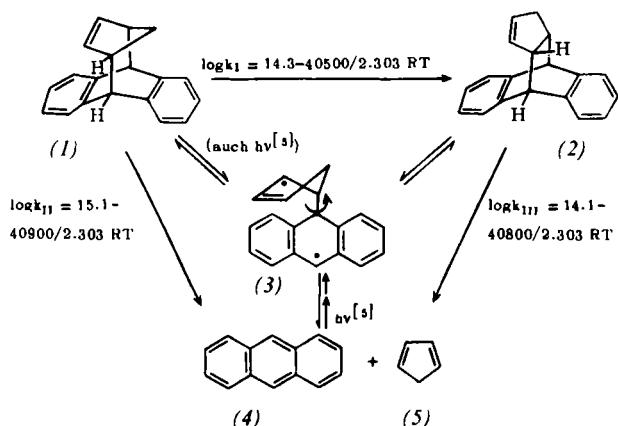
Sowohl die Umlagerung (1) → (2) (auch $^1\text{H-NMR}$ -Nachweis in Hexachlorbutadien) als auch die Bildung von Anthracen (4) aus (1) sowie (2) lassen sich UV-spektroskopisch verfolgen, wenn sauerstofffreie n-Dodecan-Lösungen (0.3 ml; 10^{-4} M) in evakuierten Ampullen erhitzt werden. Zur kinetischen Analyse wurden folgende Meßdaten bestimmt:

1. Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung k_{III} bei vier Temperaturwerten^[6] zwischen 214.2 und 246.5 °C aus der quantitativen Bildung von (4).

[*] Doz. Dr. G. Kaupp
Chemisches Laboratorium der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

Dipl.-Chem. R. Dylllick-Brenzinger
Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule
CH-8006 Zürich, Universitätsstraße 6 (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.



2. Geschwindigkeitskonstantensummen ($k_I + k_{II}$) bei fünf Temperaturwerten zwischen 186.3 und 226.2 °C aus der Abnahme von (1) unter quantitativer Berücksichtigung der geringen Absorptionsüberlagerungen von (2) und (4) bei 282 nm.

3. Konzentrationszunahme von (4) aus (1) bei fünf Temperaturwerten zwischen 173.2 und 214.5 °C bis zur quantitativen Spaltung.

4. Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung k_I und k_{II} durch Auswertung des integrierten Geschwindigkeitsausdrucks für parallele Folgereaktionen^[7].

Die Aktivierungsparameter aus den Arrhenius-Geraden für k_I , k_{II} und k_{III} (vgl. Formelschema) müssen auf der Grundlage des Prinzips mikroskopischer Reversibilität im Sinne eines gemeinsamen Zwischenprodukts (3) gedeutet werden. Dies überrascht, weil die notwendigerweise suprafaciale 1,3-Verschiebung (1) → (3) und die [4+4]-Spaltung (1) → (4) + (5) formal verboten^[11], die [4+2]-Spaltung (2) → (4) + (5) dagegen formal erlaubt^[11] sind, jedoch zwingen hierzu folgende Beobachtungen:

1. Die Arrhenius-Aktivierungsenergien für die Prozesse I, II und III sind (innerhalb der Fehlgrenze) gleich.

2. Die Retro-Diels-Alder-Reaktion von (2) ($k_{III} = 1.70 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; 226.2 °C) ist gegenüber den Reaktionen von (1) ($k_I = 3.72 \cdot 10^{-4}$, $k_{II} = 1.55 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; 226.2 °C) nicht bevorzugt, sondern benachteiligt.

3. Im Gegensatz zur Bildung von (2) aus (1) (bei 226.2 °C nach 23 min maximal 15%) läßt sich die umgekehrte 1,3-Verschiebung (2) → (1) UV-spektroskopisch nicht nachweisen.

4. Thermochemische Inkrementrechnungen lassen auch nach gesonderter Berücksichtigung der H/H-Wechselwirkungen (gestaffelt oder ekliptisch) keine Unterschiede in den molaren Bildungsenthalpien ΔH° von (1) und (2) erkennen.

Da die Addukte (1) und (2) (nahezu) gleichen Energieinhalt besitzen, sind die für 1,3-Verschiebung und Cycloreversionen (innerhalb der Fehlgrenze) gleichen Aktivierungsenergien nicht überraschend, wenn ohne Multipizitätsänderung zunächst das (möglicherweise polare) Diradikal (3) gebildet wird. Die „erlaubte“ Reaktion (2) → (4) + (5) ist energetisch nicht begünstigt, und die Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten beruhen nahezu ausschließlich auf den verschiedenen Frequenzfaktoren (vgl. Formelschema). Die symmetriekorrigierte Geschwindigkeitskonstante $(k_I + k_{II})/2$ ist 5.6mal größer als k_{III} (siehe oben). Diese Benachteiligung der Retro-Diels-Alder-Reaktion legt nahe, daß die ekliptische Anordnung benzhydrylischer und allylischer Wasserstoffe in (1) (Diederwinkel ca. 12°^[10]; $^1\text{H-NMR}$ -Kopplungskonstante $J = 9.0 \text{ Hz}$ ^[5]) die Spaltungswahrscheinlichkeit der C—C-Bindung gegenüber der gestaffelten Anordnung in (2) (60°^[10]; 3.0 Hz^[5]) erhöht.