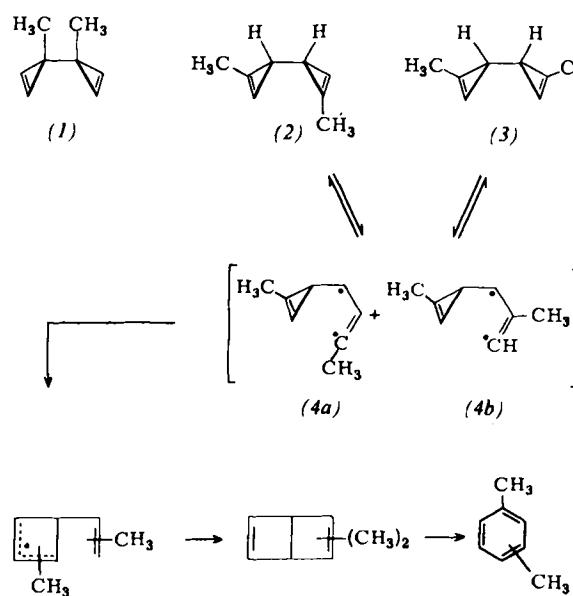


# Mechanismus der thermischen Umwandlung von 3,3'-Bicycloprenylen in Benzol-Derivate<sup>[\*\*]</sup>

Von James H. Davis, Kenneth J. Shea und Robert G. Bergman<sup>[\*]</sup>

Die potentiellen Mechanismen für die stark exotherme ( $\Delta H_0 = -120 \text{ kcal/mol}$ ) thermische Umwandlung von 3,3'-Bicycloprenylen [z. B. (1)] in Benzol-Derivate lassen sich in zwei Gruppen einteilen<sup>[1]</sup>. Die eine (hier Gruppe A genannt) postuliert als Anfangsschritt eine bindende Wechselwirkung zwischen den beiden Cyclopropenringen (Beispiele sind die konzertierte doppelte Ringerweiterung, *Breslows* klassischer Prismen-Mechanismus<sup>[1a]</sup> und der kürzlich von *Weiss* und *Köbl* vorgeschlagene Mechanismus über tricyclische Diradikale<sup>[1g]</sup>). Bei der anderen (Gruppe B) wird die Öffnung eines Cyclopropenringes als erster Schritt angesehen<sup>[2]</sup>. Nach *Weiss* und *Köbl*<sup>[1g]</sup> sowie *de Wolf* et al.<sup>[1e]</sup> unterliegen substituierte Bicycloprenyle außer der Aromatisierung auch der Cope-Umlagerung<sup>[3]</sup>. So lagert sich z. B. 3,3'-Dimethyl-3,3'-bicycloprenyl (1) außer in Xylole auch in die Diastereomere (2) und (3) um<sup>[1e]</sup>. Bei einer Chemilumineszenzuntersuchung<sup>[4]</sup> der Aromatisierung von (1) beobachteten auch wir diese Umwandlung. Die stereochemische Beziehung der Moleküle (2) und (3) sollte es nach unserer Ansicht erlauben, den Mechanismus (A oder B) ihrer Aromatisierung zu bestimmen, da bei Reaktionen mit Ringöffnung (Gruppe B) der stereochemische Unterschied zwischen (2) und (3) entfällt.

Wir haben 1. Methoden zur präparativen Trennung von (2) und (3) von (1) und von den isomeren Xylolen ausgearbeitet, 2. durch chemische Korrelation ermittelt, welches Diastereomer die DL- und welches die meso-Form ist und 3. das Verhältnis der bei  $t=0$  aus jedem Diastereomer entstandenen Xylole bestimmt. Unsere Ergebnisse sind eine starke Stütze für den Ringöffnungsmechanismus (Gruppe B).



[\*] Prof. Dr. R. G. Bergman [+] und J. H. Davis

Mitteilung Nr. 5072  
Laboratories of Chemistry,  
California Institute of Technology  
Pasadena, California 91125 (USA)

Prof. Dr. K. J. Shea  
Department of Chemistry  
University of California, Irvine  
Irvine, California 92665 (USA)

[+] Korrespondenzautor.

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant Nr. MPS74-14711), der Camille and Henry Dreyfus Foundation und der Chevron Research Corporation unterstützt.

(2) und (3) lassen sich durch präparative Gaschromatographie bei 25 °C mit einer Glaskolonne trennen (6.10 m × 6.0 mm), die 30 % SE-30 auf Chromosorb WAW (60/80) enthielt. Die Stereochemie der Diastereomere wurde durch chemische Korrelation mit DL- und meso-3,4-Dimethyl-2,5-hexandion sichergestellt, deren Strukturen mit chiralen Verschiebungsreagentien<sup>[5a]</sup> und durch Umsetzung des DL-Diketons mit einem asymmetrischen Hydroborierungsreagens<sup>[5b]</sup> zugeordnet wurden waren.

Die Pyrolyse von (1), (2) und (3) in einem 200-ml-Gefäß aus Blei-Alkali-Glas<sup>[6]</sup> (bei 160–200 °C) sowie die gaschromatographische Analyse aller drei Xylole bei sehr geringen Umsätzen<sup>[7]</sup> erlaubte Aussagen über die Verteilung der kinetisch kontrollierten Produkte der Cope-Umlagerung und der Aromatisierung (Tabelle 1). Die chemischen Korrelationen bestätigten die frühere Ansicht<sup>[1e, 1f]</sup>, daß der Übergangszustand des Cope-Prozesses in der Sesselform vorliegt. Das auf  $t=0$  extrapolierte Verhältnis (2)/(3) (130 ± 10:1) hängt nicht von der Temperatur ab<sup>[1e]</sup> und ist demjenigen bei acyclischen Systemen sehr ähnlich<sup>[8]</sup> (man braucht also keine „speziellen geometrischen Effekte und Bindungseffekte“<sup>[1e]</sup> anzunehmen)<sup>[9]</sup>. Die Pyrolyse von isoliertem (2) und (3) (92 bzw. 95 % rein) zeigte, daß 1. sich die Diastereomere ineinander umwandeln [aber nicht über (1)], wobei die Geschwindigkeiten (Tabelle 2) mit denjenigen der Xylobildung vergleichbar sind, und daß 2. aus jedem der Diastereomere bei  $t=0$  ein sehr ähnliches Gemisch aus o-, m- und p-Xylool entsteht.

Tabelle 1. Auf  $t=0$  extrapolierte Isomerenverteilung der durch Gasphasenpyrolyse [a] der Dimethylbicycloprenyle (2), (3) und (1) bei 169.5 °C entstandenen Xylole.

Verb.	Xylool-Isomere [%]		
	p	m	o
(2) [b]	20 ± 1	72 ± 2	8 ± 3
(3)	27 ± 2	62 ± 2	11 ± 4
(1)	26 ± 5	2 ± 2	72 ± 5

[a] Die Pyrolyse wurde in einem statischen System (siehe Text) bei einem Gesamteinindruck von ca. 150 Torr durchgeführt (15 Torr Substrat und 135 Torr Pentan). Die Proben wurden in das Reaktionsgefäß eingeblasen und mit einem konventionellen Vakuumsystem abgezogen.

[b] Aus gaschromatographisch ermittelten Daten [siehe (7)] extrapoliert. Zwischen  $t=300$  s (6.4 % Umsatz, 0.86 % Umwandlung in Xylole) und  $t=1000$  s (23.5 % Umsatz, 1.5 % Umwandlung in Xylole) wurden noch zwei Werte gemessen. Die Werte für (3) und für (1) wurden bei ähnlichen Reaktionszeiten bestimmt.

Diese Befunde sind mit Mechanismen der Gruppe A<sup>[1a, 1g]</sup> nicht vereinbar, denn danach sollte sich die Isomerenverteilung der aus (2) und aus (3) erhaltenen Xylole drastisch unterscheiden. Durch eine (reversible) Ringöffnung zu den Diradikalen (4a) und (4b) (oder den entsprechenden Vinylcarbenen<sup>[12]</sup>)

Tabelle 2. Geschwindigkeitskonstanten [a] (in  $s^{-1} \times 10^5$ ) für die gegenseitige Umwandlung der Bicycloprenyle (1), (2) und (3) und für ihre Umwandlung in Xyole.

Ausgangsmaterial \ Produkt	(2)	(3)	Xyole [b]
(1)	18 ± 2	0.14 ± 0.02	3.6 ± 1.0
(2)	—	25 ± 2	1.7 ± 0.5
(3)	25 ± 2	—	1.9 ± 0.5

[a] Durch Computer-Simulation der Konzentrations-Zeit-Kurven [für geringe und weitgehende Umwandlung von (1), (2), (3) und alle Xyole] unter Verwendung des von *Frances Houle* und Prof. *D. L. Bunker* (University of California, Irvine) geschriebenen MSIM4-Programms erhalten. Wir danken Fräulein *Houle* und Prof. *Bunker* für eine Kopie des Programms.

[b] Summierte Geschwindigkeitskonstanten für alle Xyole. Individuelle (relative) Bildungsgeschwindigkeiten siehe Tabelle 1.

läßt sich dagegen sowohl die Ähnlichkeit der Isomerenverteilung der aus (2) und aus (3) erhaltenen Xylole als auch die konkurrierende gegenseitige Umwandlung dieser Verbindungen zwanglos erklären, wenn man annimmt, daß sich die relativen Bildungsgeschwindigkeiten von (4a) und (4b) aus (2) und (3) nur sehr wenig unterscheiden. Dieser Mechanismus berücksichtigt auch die Tatsache, daß der Anteil des direkt aus (1) gebildeten *m*-Xyols bei  $t=0$  innerhalb der Fehlergrenze Null beträgt. Diese Befunde – zusammen mit der Beobachtung, daß Dewar-Benzole notwendige Zwischenstufen der Aromatisierung sind<sup>[4]</sup> – führen uns zu dem abgebildeten Gesamtmechanismus. Nach unserer Ansicht ist die Ringöffnung zu Diradikalen (oder Carbenen) (4), die anschließende Ringerweiterung des Cyclopropenylmethylsystems<sup>[10, 11]</sup>, dessen Ringschluß zu Dewar-Benzolen und schließlich die konzertierte<sup>[12]</sup> Ringöffnung der Dewar-Benzole derjenige Mechanismus der Aromatisierung, der mit den experimentellen Befunden am besten vereinbar ist.

Eingegangen am 2. Dezember 1975,  
in gekürzter Form am 12. Januar 1976 [Z 384]

CAS-Registry-Nummern:

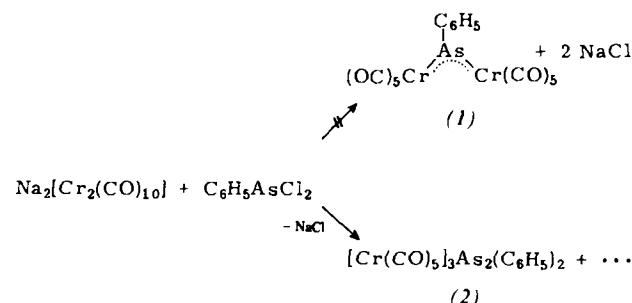
(1): 31707-64-9 / (2): 58374-90-6 / (3): 55930-24-0 /  
*p*-Xylo: 106-44-5 / *m*-Xylo: 108-39-4 / *o*-Xylo: 95-48-7.

- [1] a) R. Breslow, P. Gal, H.-W. Chang u. L. J. Altman, J. Am. Chem. Soc. 87, 5139 (1965); b) R. Weiss u. H. P. Kempke, Tetrahedron Lett. 1974, 155; c) R. Weiss u. S. Andrae, Angew. Chem. 85, 145, 147 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 150, 152 (1973); d) W. H. de Wolf, W. Stol, I. J. Landheer u. F. Bickelhaupt, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 90, 405 (1971); e) W. H. de Wolf, I. J. Landheer u. F. Bickelhaupt, Tetrahedron Lett. 1975, 179; f) R. Weiss u. H. Köhl, J. Am. Chem. Soc. 97, 3222 (1975); g) 97, 3224 (1975).
- [2] E. J. York, W. Dittmar, J. R. Stevenson u. R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. 94, 2882 (1972); 95, 5681 (1973).
- [3] Siehe dazu [1a] und a) L. T. Scott u. M. Jones, Jr., Chem. Rev. 72, 181 (1972); b) A. T. Balaban, Rev. Roum. Chim. 17, 883 (1972).
- [4] N. J. Turro, G. B. Schuster, R. G. Bergman, K. J. Shea u. J. H. Davis, J. Am. Chem. Soc. 97, 4758 (1975).
- [5] a) M. Kainosho, K. Ajisaka, W. H. Pirkle u. S. D. Bears, J. Am. Chem. Soc. 94, 5924 (1972); b) H. C. Brown, N. R. Ayyangar u. G. Zweifel, ibid. 86, 397 (1964). Das zuerst eluierte Bicyclopropenyl-Derivat erwies sich als DL-Form (2).
- [6] G. Beasley, Ph. D. Dissertation, Yale University 1970.
- [7] Die gaschromatographische Trennung der drei Xylole gelang (unter Temperaturprogrammierung) in einer Glaskolonne (6.10 m  $\times$  6.0 mm), deren erste drei Viertel 30 % SE-30 auf Chromosorb WAW (60/80) und deren letztes Viertel 5 % DC-555 und 5 % Bentone-34 auf Chromosorb WAW (60/80) enthielten.
- [8] a) W. von E. Doering u. W. R. Roth, Tetrahedron J.R. 67 (1962); b) M. J. Goldstein u. M. S. Benzon, J. Am. Chem. Soc. 94, 7147 (1972); c) M. J. Goldstein u. M. R. DeCamp, ibid. 96, 7356 (1974).
- [9] Wegen der ungewöhnlichen Symmetrie von (1) können Sessel- und Bootform des Übergangszustandes durch einfache Rotation statt durch Umklappen ineinander übergehen; die Starrheit des Systems verhindert Umlagerungen über andere Konformationen, die den beweglicheren acyclischen Systemen offenstehen [8b, 8c]. Wahrscheinlich entspricht der energetische Unterschied zwischen den Reaktionen (1)  $\rightarrow$  (2) und (1)  $\rightarrow$  (3) ( $\Delta\Delta F^\ddagger = 4.3$  kcal/mol bei 166°C) dem wahren Wert für die Differenz der Freien Energie zwischen Sessel- und Bootform des Übergangszustandes in diesem System.
- [10] Dieser Weg ist dem von Weiss et al. [1b, 1c] vorgeschlagenen ionischen Mechanismus für die silber-katalysierte Umwandlung von Bicyclopropenylen in Dewar-Benzole analog, außer daß wegen der überaus schwierigen Erzeugung von Spezies mit Ladungstrennung in der Gasphase hier wahrscheinlich eher neutrale Diradikale als ionische Zwischenstufen beteiligt sind; siehe zum Beispiel a) L. Salem u. C. Rowland, Angew. Chem. 84, 86 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 92 (1972); b) E. F. Hayes u. A. K. Q. Siu, J. Am. Chem. Soc. 93, 2090 (1971); c) L. Salem u. W.-D. Stohrer, noch unveröffentlicht; d) W. A. Goddard u. J. H. Davis, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [11] Interessanterweise haben wir in der Literatur keine Untersuchung gefunden, die als Modell der Ringerweiterung von (4a) und (4b) hätte dienen können. Wahrscheinlich verläuft eine solche Ringerweiterung aber aufgrund der verminderten Spannung und der allylischen Delokalisierung im Übergangszustand sehr leicht.
- [12] R. Breslow, J. Napieralski u. A. H. Schmidt, J. Am. Chem. Soc. 94, 5906 (1972).

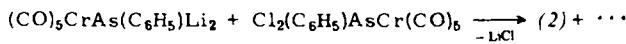
## „Arsenobenzol“, $C_6H_5-As=As-C_6H_5$ , als brückenbildender $\mu_3$ -Ligand in einem Übergangsmetallkomplex<sup>[\*\*]</sup>

Von Gottfried Huttner, Hans-Georg Schmid, Albin Frank und Olli Orama<sup>[\*]</sup>

Beim Versuch, den Arsiniden-Komplex (1)<sup>[11]</sup> nach



zu synthetisieren, isolierten wir anstelle von (1) überraschenderweise den roten Komplex (2),  $F_p = 142^\circ C$  (Zers.), neben anderen, noch nicht identifizierten Produkten. Die neue Verbindung (2) kann auch nach



erhalten werden<sup>[2]</sup>.

Im Massenspektrum von (2) tritt das Molekül-Ion nicht auf; intensive Signale beobachtet man jedoch für die Fragment-Ionen  $Ph_2As_2Cr(CO)_5^+$  ( $m/e = 496$ ) und  $Ph_2As_2^+$  ( $m/e = 304$ ). Im IR-Spektrum findet man die für Phenylgruppen charakteristischen Absorptionen; das Bandenmuster im  $\nu_{CO}$ -Bereich weist auf das Vorliegen mehrerer, verschieden koordinierter  $Cr(CO)_5$ -Gruppierungen hin. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum (Lösung in  $CD_2Cl_2$ ) zeigt nur die Signale von Phenylprotonen.

Die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[3]</sup> beweist, daß im Komplex (2) das zu Azobenzol homologe Arsenobenzol,  $Ph-As=As-Ph$ , als Ligand stabilisiert ist. Die beiden Arsenatome sind in gleicher Weise koordinativ an  $Cr(CO)_5$ -Gruppen gebunden. Zusätzlich wird die  $As=As$ -Doppelbindung durch  $\pi$ -Wechselwirkung mit einer dritten  $Cr(CO)_5$ -Gruppe in Anspruch genommen (vgl. Abb. 1).

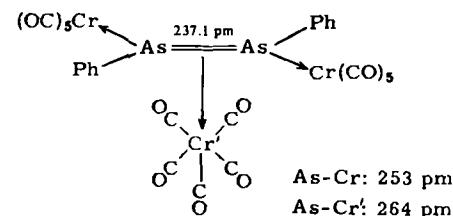


Abb. 1. Molekülstruktur des Arsenobenzol-Komplexes (2).

Im einzigen bisher bekannten Beispiel eines  $R_2As_2$ -Komplexes,  $(OC)_4Fe(C_6F_5As)_2$ <sup>[4]</sup>, wird der Ligand nur durch die  $\pi$ -Addition an ein Carbonylmethyl-Fragment stabilisiert.

Für die Formulierung des Komplexes (2) mit einer  $As=As$ -Doppelbindung spricht der Arsen-Arsen-Abstand (Abb. 1), welcher trotz der durch die Koordination bedingten Aufwei-

[\*] Doz. Dr. G. Huttner, H.-G. Schmid, Dipl.-Chem. A. Frank und O. Orama  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität  
Arcisstraße 21, 8000 München 2

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