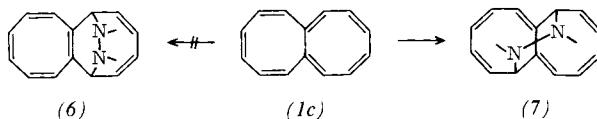


sieben Signalen – das Doppelbindungsisomer (*1b*) läßt ein 4-Linien-Spektrum erwarten –, von denen eines quartären C-Atomen zukommt. Da (*1c*) chiral ist, was die Gegenwart von vierzehn verschiedenen Kohlenstoffatomen impliziert, muß das Raumtemperatur-¹³C-NMR-Spektrum ein Mittelwertspektrum darstellen, das durch schnelle konformative Prozesse hervorgerufen wird. Daß diese Deutung zutreffend ist, folgt aus den bei Temperaturerniedrigung beobachteten Gestaltänderungen des ¹³C-NMR-Spektrums^[8]. Die übrigen Spektren des Kohlenwasserstoffs [UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 315 \text{ nm}$ ($\epsilon = 3300$); IR (in Substanz): 1600, 1621, 1660 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungen); Massenspektrum: m/e = 180 (M^+ , 35 %), 179 (100 %), 178 (88 %), 165 (65 %), 153 (23 %), 152 (45 %)] sind zwar weniger aussagekräftig, lassen sich jedoch mit der olefinischen Octalen-Struktur (*1c*) vereinbaren.



Ein unabhängiger Beweis für das Vorliegen von Octalen konnte inzwischen durch die von J. Lex durchgeführte Röntgen-Strukturanalyse^[9] des aus dem Kohlenwasserstoff und 4-Phenyl-1,2,4-triazolindion (PTAD) bei Raumtemperatur in Aceton erhaltenen 1 : 1-Addukts [Fp = 165–166 °C (Zers.); Ausbeute 30 %] erbracht werden. Nach der Analyse besitzt das Addukt überraschenderweise nicht die Struktur (6), die das Verhalten von 7,8-Dimethylencycloocta-1,3,5-trien gegenüber Dienophilen (1,4-Addition unter Beteiligung der exocyclischen Doppelbindungen)^[17b] hätte erwarten lassen, sondern die Struktur (7). Eine attraktive Möglichkeit, die Bildung von (7) zu erklären, bietet die Annahme einer thermisch erlaubten synchronen [8 + 2]-Cycloaddition^[10] von PTAD an (1c). Da PTAD elektrophile Natur zugeschrieben wird^[11], bleibt jedoch die mechanistische Alternative, daß (7) aus Octalen über eine zwitterionische Homotropylium-Zwischenstufe entsteht.

Eine Vorstellung von der räumlichen Struktur des Adduktes (7) vermittelt Abbildung 1. Bemerkenswert erscheint, daß (7) durch eine zweizählige Symmetriechse ausgezeichnet ist. Erwähnung verdient ferner der 90.3° betragende Torsionswinkel C6—C7—C7'—C6', denn dieser macht verständlich, wes-

halb (7) trotz der Gegenwart von sechs konjugierten Doppelbindungen farblos ist.

Die Suche nach dem Octalen-Doppelbindungsisomer (*1b*) verlief bisher ergebnislos^[1,2]. Offenbar ist (*1b*) gegenüber (*1c*) energetisch so stark benachteiligt, daß es am vermuteten Gleichgewicht zwischen den Doppelbindungsisomeren keinen nennenswerten Anteil hat.

Eingegangen am 1. August 1977.

in geänderter Fassung am 10. Oktober 1977 [Z 856a]

CAS-Registry-Nummern:

Octalen: 257-55-6

- [1] a) *T. M. Cresp, F. Sondheimer*, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 4412 (1975);
 b) *T. Kashitani, S. Akiyama, M. Iyoda, M. Nakagawa*, *ibid.* 97, 4424 (1975); c) *S. Akiyama, M. Iyoda, M. Nakagawa*, *ibid.* 98, 6410 (1976);
 d) *T. M. Cresp, F. Sondheimer*, *ibid.* 99, 194 (1977).

[2] a) *A. Streitwieser, Jr., S. Andreades* (unveröffentlichte Versuche) zitiert in *A. Streitwieser, Jr.*: Molecular Orbital Theory for Organic Chemists. Wiley, New York 1961; b) *R. Breslow, W. Horspool, H. Sugiyama, W. Vitale*, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 3677 (1966); c) *S. Ozawa*, *Diss. Abstr. B* 27 (7-9), 2656 (1967); d) *J. A. Elix, M. V. Sargent, F. Sondheimer*, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 973 (1970).

[3] Über die Erzeugung von [4]Annulen[4]annulen (Butalnen) siehe: *R. Breslow, J. Napierski, T. C. Clarke*, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 6275 (1975). Einige Derivate von [4]Annulen[8]annulen, die olefinische Eigenschaften besitzen, beschrieben *G. Schröder, H. Rötteler*, *Angew. Chem.* 80, 665 (1968); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7, 635 (1968).

[4] a) *D. P. Craig*, *J. Chem. Soc.* 1951, 3175 (in dieser ersten theoretischen Studie über Octalen wurde für den Kohlenwasserstoff aromatischer Charakter postuliert; zu anderen Ergebnissen kamen die nachstehend zitierten Arbeiten); b) *N. L. Allinger, C. Gilardeau*, *Tetrahedron* 1967, 1569; c) *D. H. Lo, M. A. Whitehead*, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 238 (1969); d) *M. J. S. Dewar, C. de Llano*, *ibid.* 91, 789 (1969); e) *B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad*, *ibid.* 93, 305 (1971); f) *M. Randić*, *ibid.* 99, 444 (1977).

[5] In der ausführlichen theoretischen Analyse der molekularen Struktur und des Elektronenspektrums von Octalen durch *N. L. Allinger* [4] wurde die Möglichkeit der Existenz von (1c) nicht berücksichtigt.

[6] *E. Vogel, F. Hogrefe*, *Angew. Chem.* 86, 779 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 735 (1974).

[7] a) *F. A. L. Anet, B. Gregorovich*, *Tetrahedron Lett.* 1966, 5961; b) *J. A. Elix, M. V. Sargent, F. Sondheimer*, *Chem. Commun.* 1966, 508; *J. Am. Chem. Soc.* 92, 962 (1970).

[8] *J. F. M. Oth, K. Müllen, H.-V. Runzheimer, P. Mues, E. Vogel*, *Angew. Chem.* 89, 910 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, Nr. 12 (1977).

[9] Das Addukt (7) kristallisiert monoklin (4 Moleküle pro Einheitszelle) in der Raumgruppe C2/c; Gitterkonstanten: $a = 15.161(3)$, $b = 13.247(3)$, $c = 9.835(3)$ Å; $\beta = 124.65(2)$; $d_{ber} = 1.453$, $d_{exp} = 1.44 \text{ g/cm}^3$. Es wurden 1447 unabhängige Reflexe auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer (CAD-4 der Firma Enraf Nonius) mit Mo-K α -Strahlung gemessen ($3^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$, $I \geq 2\sigma$). Die Anwendung direkter Methoden gestattete die Bestimmung der Positionsparameter der schwereren Atome. Die Wasserstoffatome ließen sich durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisieren. Die Verfeinerung der Atomparameter nach der Methode der kleinsten Quadrate (C, N und O anisotrop, H isotrop) konvergierte beim R-Wert 0.041.

[10] Vgl. hierzu die [8 + 2]-Cycloaddition von Acetylendicarbonsäureester an Heptafulven: *W. von E. Doering, D. W. Wiley*, *Tetrahedron* 11, 183 (1960).

[11] a) *R. Huisgen, W. E. Konz, U. Schnegg*, *Angew. Chem.* 84, 765 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 715 (1972); b) *H. Isaksen, J. P. Snyder*, *Tetrahedron Lett.* 1977, 889.

[12] Zur Existenz von Doppelbindungsisomeren bei substituierten Cyclooctatetraenen siehe *L. A. Paquette*, *Tetrahedron* 1975, 2855.

Konfiguration, Konformation und Dynamik von Octalen

Von *Jean F. M. Oth, Klaus Müllen, Hans-Volker Runzheimer, Peter Mues und Emanuel Vogel^[*]*

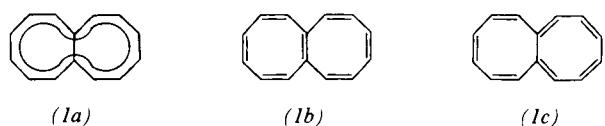
Durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie konnten wir kürzlich nachweisen, daß das 12π -System Heptalen alternierende Ein-

[*] Prof. Dr. J. F. M. Oth, Priv.-Doz. Dr. K. Müllen
Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule
Universitätstraße 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

Dipl.-Chem. H.-V. Runzheimer, cand. chem. P. Mues, Prof. Dr. E. Vogel
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

Abb. 1. Molekulare Struktur des 1:1-Adduktes (7) von Octalen und 4-Phenyl-1,2,4-triazolindion

fach- und Doppelbindungen besitzt und eine schnelle isodynamische π -Bindungsverschiebung eingeht^[1]. Die Anwendung dieser Methode versprach auch im Falle des 14π -Systems Octalen^[2] Einblick in π -Bindungs- und Konformationsverhältnisse. Wir berichten hier über Doppelbindungskonfiguration, Konformation und Dynamik des Octalenmoleküls^[3].



Das Raumtemperatur- ^{13}C -NMR-Spektrum von Octalen (Abb. 1 b) zeigt sieben Signale, von denen eines auf quartäre C-Atome zurückzuführen ist. Dieser Befund schließt die Konfiguration mit zentraler Doppelbindung (1b)^[4] (Konformationen mit C_{2h} - oder C_{2v} -Symmetrie^[3]) und die aromatische Struktur (1a) mit eingebneten Achtringen aus^[5], denn in beiden Fällen wäre nur ein 4-Linien-Spektrum zu erwarten.

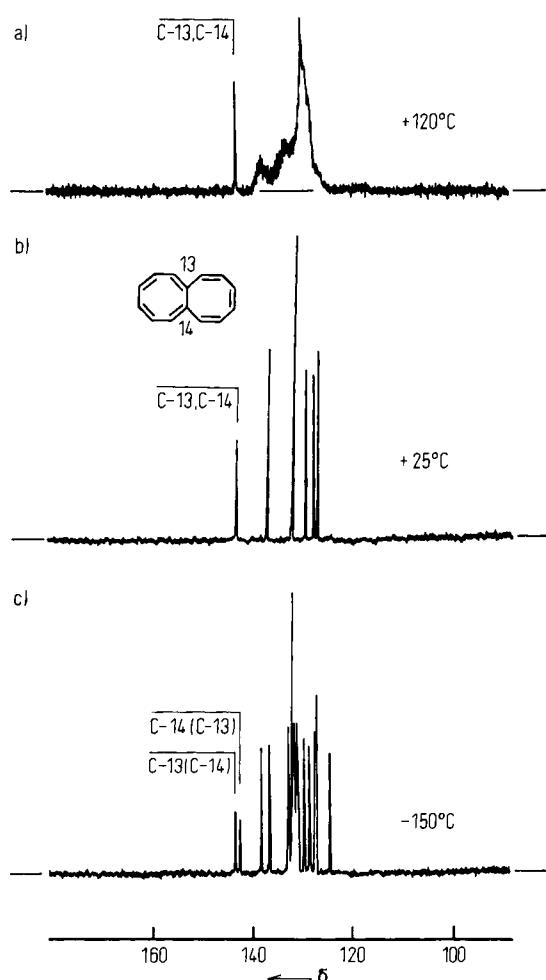


Abb. 1. ^{13}C -NMR-Spektren (25 MHz, ^1H -entkoppelt) von Octalen bei a) $+120^\circ\text{C}$, b) $+25^\circ\text{C}$ (hier tritt eine zufällige Überlappung zweier Signale auf), c) -150°C .

Auf den ersten Blick ist das beobachtete ^{13}C -NMR-Spektrum (und ebenso das inzwischen analysierte 360 MHz- ^1H -NMR-Spektrum^[6]) mit einer Struktur des Typs (1c), in welcher keine schnelle π -Bindungsverschiebung abläuft, zu erklären. Diese Interpretation wird jedoch problematisch, wenn man der Konformation des Moleküls Rechnung trägt. Es liegt nahe, sich (1c) aus wannenförmigen Cyclooctatetraen-

und Cyclooctatrien-Fragmenten aufgebaut zu denken, die eine Einfachbindung gemeinsam haben. Eine derartige räumliche Struktur mit C_1 -Symmetrie (Abb. 2) ist chiral und sollte nicht sieben, sondern vierzehn chemische Verschiebungen aufweisen.

In diesem Zusammenhang ist es aufschlußreich, daß die ^{13}C -NMR-Spektren temperaturabhängig sind. Unterhalb -100°C setzt eine Verbreiterung sämtlicher Signale ein. Wird die Temperatur weiter erniedrigt, so erfolgt Aufspaltung. Bei -150°C erhält man schließlich, wie erwartet, ein 14-Linien-Spektrum (Abb. 1 c). Als Ursache dieser Temperaturabhängigkeit sind konformative Vorgänge, nämlich voneinander unabhängige Ringinversionen des Cyclooctatetraen- und des Cyclooctatrien-Fragmentes, anzuschreiben. Das Umlappen jedes dieser Ringe ist ein isodynamischer Prozeß, der die paarweise Mittelung der vierzehn magnetischen Umgebungen bewirkt.

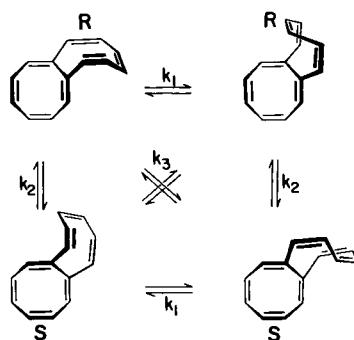


Abb. 2. Konformativ Beweglichkeit von Octalen.

Die Gegenwart von drei aufeinanderfolgenden Einfachbindungen im Cyclooctatrien-Ring lässt vermuten, daß dessen Inversion (k_1) wesentlich schneller abläuft als die des Cyclooctatetraen-Ringes (k_2). Wie Abbildung 2 zeigt, ergibt sich unabhängig davon, welcher der beiden Ringe invertiert, das gleiche Austauschverhalten. Eine Analyse der NMR-Linienform wird daher nur die Summe $k_1 + k_2$ der Geschwindigkeitskonstanten der beiden Inversionsprozesse liefern. Aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum bei -115°C ermittelt man für $k_1 + k_2$ einen Wert von ca. 300s^{-1} . Unter der Annahme $k_1 \gg k_2$ leitet sich daraus für die freie Aktivierungsenthalpie der Inversion des Cyclooctatrien-Ringes ein Wert von $\Delta G^\ddagger(k_1) \approx 8\text{kcal/mol}$ ab.

Die konformative Beweglichkeit des Octalens beinhaltet eine bemerkenswerte stereodynamische Situation: Während beim Umlappen des Cyclooctatetraen-Ringes eine enantiomere Form in die andere übergeht ($R \rightleftharpoons S$), bleibt die Stereochemie bei der Inversion des Cyclooctatrien-Ringes unverändert. Die synchrone Inversion beider Ringe (k_3) hätte zwar eine Enantiomerenumwandlung zur Folge, ließe jedoch in achiralen Lösungsmitteln die magnetischen Umgebungen der Kerne unverändert.

Der dynamische Prozeß k_3 impliziert einen Übergangszustand mit eingeebnetem Perimeter. An die gleiche geometrische Voraussetzung ist das Auftreten einer peripheren π -Bindungsverschiebung im Octalen geknüpft^[7a, 7b]. Die Möglichkeit, daß sich ein solcher isodynamischer Prozeß abspielt, gab Anlaß, die Hochtemperatur- ^{13}C -NMR-Spektren des Octalens zu untersuchen. Oberhalb 80°C tritt in den Spektren eine Verbreiterung der Signale ein, von der bezeichnenderweise das Signal der quartären Kohlenstoffe ausgenommen ist (Abb. 1 a). Offensichtlich ist diese Gestaltänderung durch eine isodynamische periphere π -Bindungsverschiebung (v) bedingt. Das im Bereich schnellen Austauschs zu erwartende 4-Linien-Spektrum entzog sich bisher der Beobachtung, da die Verbindung bei höherer Temperatur polymerisierte. Aus der Linienform des ^{13}C -NMR-Spektrums bei 120°C bestimmt man die Geschwindigkeitskonstante der π -Bindungsverschiebung zu $v \approx 200\text{s}^{-1}$;

dies entspricht einer freien Aktivierungsenthalpie der Isomerisierung von $\Delta G^+(v) \approx 20$ kcal/mol.

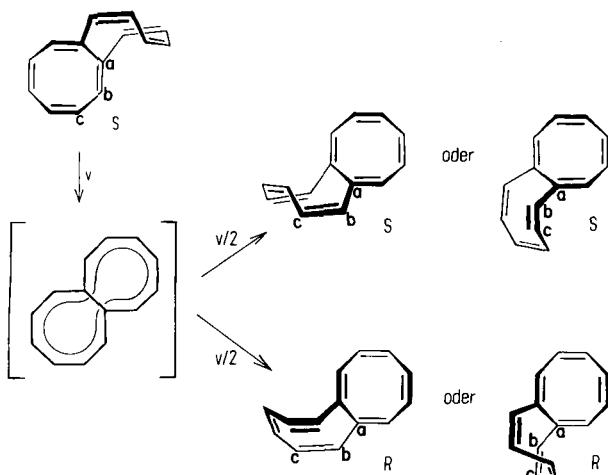


Abb. 3. π -Bindungsverschiebung im Octalen.

Betrachtet man die planare Struktur (1a) mit delokalisierten π -Bindungen als Übergangszustand der π -Bindungsverschiebung, dann entspricht $\Delta G^+(v) \approx \Delta H^+(v)$ der Differenz der Bildungsenthalpien von (1a) (planar) und (1c) (C_1 -Symmetrie). Diese Größe setzt sich zusammen aus dem Energiebedarf ΔH_E für die Einebnung beider Ringe und dem Energiegewinn ΔH_{STAB} , der aus der Bindungsdelokalisation im planaren 14π -System resultiert. Da man den experimentell nicht zugänglichen Energieterm ΔH_E zu ca. 35 kcal/mol abschätzen kann^[8], ergibt sich die Stabilisierungsenergie als

$$\Delta H_{\text{STAB}} = \Delta H_E - \Delta H^+(v) \approx 15 \text{ kcal/mol}.$$

Daß ΔH_{STAB} beim Octalen mit der planaren Struktur (1a) kleiner ist als beim [14]Annulen^[9], muß dem destabilisierenden Effekt der zentralen Bindung^[10] zugeschrieben werden.

An der Dynamik des Octalens sind acht isometrische Strukturen (4R, 4S) beteiligt, welche durch einen der Prozesse k_1 , k_2 , k_3 oder v paarweise ineinander überführt werden können (Abbildungen 2 und 3). Die Geschwindigkeit der Enantioisomerenumwandlung ist dabei $k_2 + k_3 + v/2$. Daß die bisher als

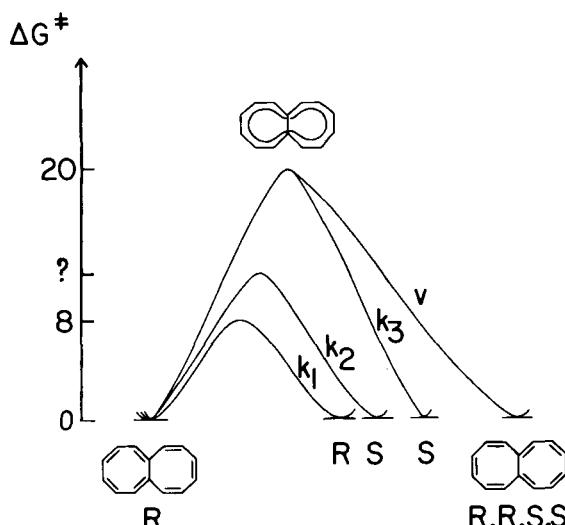


Abb. 4. Energieprofile für die Umwandlungen des Octalens.

hypothetisch angenommene synchrone Inversion beider Ringe (k_3) tatsächlich abläuft, folgt aus der Beobachtung der peripheren Doppelbindungswanderung v : Der beiden Prozessen gemeinsame Übergangszustand (1a) kehrt im Falle von k_3 ohne effektive π -Bindungsverschiebung in den Grundzustand zurück. – Die Energieprofile der dynamischen Prozesse, durch welche eine Octalenstruktur in die sieben isometrischen Strukturen umgewandelt wird, sind in Abbildung 4 schematisch dargestellt.

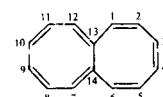
In die Diskussion der Energiehyperfläche des Octalens muß auch eine Struktur des Typs (1b) einbezogen werden. Schätzt man die Bildungsenthalpien der Octalenstrukturen (1c) (C_1 -Symmetrie) und (1b) (C_{2h} -Symmetrie) aufgrund thermochemischer Gruppeninkremente ab^[11], so erscheint das Isomer (1c) um 5 bis 6 kcal/mol stabiler als (1b)^[12]. Das Gleichgewicht zwischen (1c) und (1b), das sich durch eine π -Bindungsverschiebung [wiederum via (1a)] einstellen könnte, sollte daher weitgehend auf der Seite von (1c) liegen. Zugleich folgt, daß eine gezielte Synthese von (1b) nur bei tiefer Temperatur möglich ist.

Eingegangen am 25. August 1977,
in geänderter Fassung am 13. Oktober 1977 [Z 856b]

CAS-Registry-Nummern:
Octalen: 257-55-6.

- [1] E. Vogel, H. Königshofen, J. Wassen, K. Müllen, J. F. M. Oth, Angew. Chem. 86, 777 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 732 (1974).
- [2] E. Vogel, H.-V. Runzheimer, F. Hogrefe, B. Baasner, J. Lex, Angew. Chem. 89, 909 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, Nr. 12 (1977).
- [3] Die Formelbilder beschreiben die möglichen Konfigurationen des Octalens ohne Berücksichtigung der Konformationen. Letztere werden im weiteren Text durch ihre Symmetrie oder durch die räumliche Darstellung (siehe Abbildungen) näher bezeichnet.
- [4] N. L. Allinger, C. Gilardeau, Tetrahedron 1967, 1569.
- [5] D. P. Craig, J. Chem. Soc. 1951, 3175.
- [6] Die Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei hoher Feldstärke (360 MHz) wird durch die kleinen Unterschiede in den chemischen Verschiebungen notwendig gemacht. Die Analyse des Raumtemperaturspektrums, welche durch Entkopplungsexperimente wesentlich vereinfacht wird, liefert sechs chemische Verschiebungen sowie einige vicinale H,H-Kopplungskonstanten:

$$\begin{aligned}\delta(\text{H-1}) &= \delta(\text{H-6}) = 6.300 \text{ ppm} \\ \delta(\text{H-2}) &= \delta(\text{H-5}) = 5.706 \text{ ppm} \\ \delta(\text{H-3}) &= \delta(\text{H-4}) = 5.706 \text{ ppm} \\ \delta(\text{H-7}) &= \delta(\text{H-12}) = 5.693 \text{ ppm} \\ \delta(\text{H-8}) &= \delta(\text{H-11}) = 5.639 \text{ ppm} \\ \delta(\text{H-9}) &= \delta(\text{H-10}) = 5.780 \text{ ppm}\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}J_{7,8} &= J_{11,12} = 4.4 \text{ Hz} \\ J_{8,9} &= J_{10,11} = 13.3 \text{ Hz} \\ J_{1,2} &= J_{5,6} = 11.9 \text{ Hz} \\ J_{9,10} &= 7.0 \text{ Hz.}\end{aligned}$$

- [7] a) J. F. M. Oth, Pure Appl. Chem. 25, 573 (1971); b) K. Müllen, Habilitationschrift, ETH Zürich 1977.
- [8] ΔH_E entspricht der Differenz der Bildungsenthalpien einer hypothetischen planaren Struktur mit lokalisierten Doppelbindungen und der realen Struktur. Der Wert von ΔH_E resultiert aus der Aktivierungsenthalpie der Ringinversion im Cyclooctatetraen (14 kcal/mol [7a]), derjenigen für die Inversion des Cyclooctatrien-Fragmentes im Octalen (8 kcal/mol) sowie aus dem Anteil, der auf die erhöhte Winkelspannung an der zentralen Bindung und auf die zunehmende nicht-bindende Wechselwirkung der Wasserstoffatome zurückgeht.
- [9] J. F. M. Oth, unveröffentlichte Resultate.
- [10] D. H. Lo, M. A. Whitehead, J. Am. Chem. Soc. 91, 238 (1969).
- [11] G. J. Janz: Thermodynamic Properties of Organic Compounds. Academic Press, New York, London 1967; K. B. Wiberg: Determination of Organic Structures by Physical Methods. Academic Press, New York, London 1971, Vol. 3, S. 207; S. W. Benson: Thermochemical Kinetics. Wiley, New York 1968.
- [12] In diesem Wert ist der Gewinn an Konjugationsenergie für ein planares Butadien-Fragment in (1c) von 3.5 kcal/mol enthalten. Es wird weiterhin angenommen, daß die Ringspannungen in (1b) (C_{2h} -Konformation) und (1c) gleich sind.