

Sterische Behinderung der Isocyanid-Cyanid-Umlagerung in einer Brückenkopfposition

Joachim Pakusch und Christoph Rüchardt*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
Albertstraße 21, W-7800 Freiburg

Eingegangen am 19. November 1990

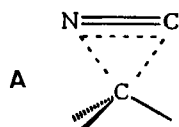
Key Words: Isocyanide-cyanide rearrangement / Bridgehead reactivity

Steric Hindrance of the Isocyanide-Cyanide Rearrangement in a Bridgehead Position

The activation barrier of the isocyanide-cyanide rearrangement of 13-isocyano-1,4,5,8,9,12-hexamethyltritycene (**5**) is the highest of all known isocyanides. The special position of this compound can be explained by a strong increase of strain

enthalpy during the isomerization. This is due to the cage-like inclusion of the isocyano group in the bridgehead position by the methyl groups in the positions 1, 8, and 9.

Bei der thermischen Umlagerung eines Isocyanids in das korrespondierende Cyanid handelt es sich um eine Sextett-Umlagerung mit einer konzertierten 1,2-Wanderung eines Kohlenstoffatoms, die, wenn Störreaktionen unterdrückt sind¹⁾, sowohl in der Gasphase als auch in Lösung einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung gehorcht. Umfangreichen kinetischen Untersuchungen^{2,3)} zufolge ist die Geschwindigkeit dieser Isomerisierung unabhängig von der Struktur des wandernden Restes. Dieses Fehlen eines Struktureinflusses auf die Reaktivität läßt sich mit einem hypervalenten Übergangszustand mit einer Dreizentren-Zweielektronen-Bindung gemäß A erklären^{2,3)}.



Während der Isomerisierung ist die Ladungstrennung nur gering, und es ändern sich die Bindungswinkel und -längen am hypervalenten Kohlenstoffatom nur unwesentlich²⁾.

In Tab. 1 sind die Aktivierungsdaten der Isomerisierung verschiedener Isocyanide, die Temperaturen, bei der die Halbwertszeit eine Stunde beträgt, und die Cyanidausbeuten zusammengestellt.

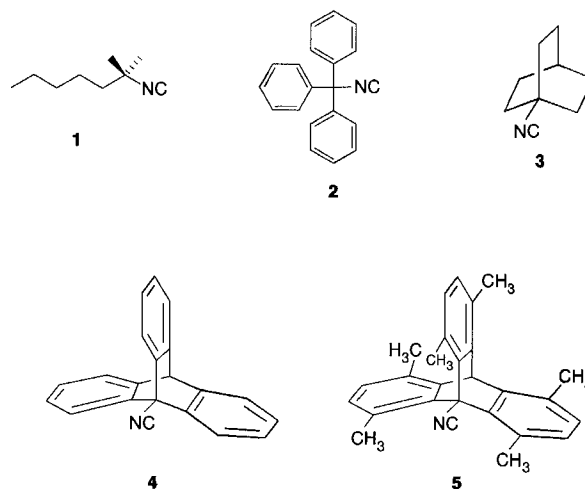
Betrachtet man die Freien Aktivierungsenthalpien bei der gemeinsamen Bezugstemperatur von 300°C, so wird deutlich, daß der Übergang vom offenkettigen 1,1-Dimethylhexylisocyanid (**1**) zum Brückenkopfisocyanid **3** (Bicyclo[2.2.2]oct-1-ylisocyanid) ohne Auswirkung auf die Aktivierungsbarriere bleibt. Gleiches gilt auch für die Einführung von drei α -Phenylgruppen in Triphenylmethylisocyanid (**2**), was eine geringe Ladungstrennung im Übergangszustand belegt. Fixiert man andererseits die Phenylringe wie bei 13-Isocyanotriptycen (**4**), so steigt ΔG_{300}^\ddagger drastisch um ca. 6 kcal · mol⁻¹ an. In der vorliegenden Arbeit⁴⁾ ist es gelungen, diesen geschwindigkeitsverlangsamenden Effekt durch den Ersatz der Wasserstoffatome in den Positionen 1, 4, 5, 8, 9 und 12 des Triptycengerüsts durch die größeren Methylgruppen in **5** noch zu verstärken (zur Synthese s. Lit.⁵⁾; ΔG_{300}^\ddagger stieg dabei um weitere 4.5 kcal · mol⁻¹.

Die Erniedrigung der Reaktivität der Isocyanid-Cyanid-Umlagerung durch sterische Effekte beruht darauf, daß im Verlauf der Isomerisierung der Platzbedarf der Isocyanogruppe wächst. Die anfangs lineare Anordnung der direkt beteiligten Atome C, N und C geht in eine zweidimensionale Dreiringstruktur über.

Tab. 1. Aktivierungsparameter der Isocyanid-Cyanid-Umlagerung gespannter Isocyanide

Verb.	ΔG_{300}^\ddagger [kcal · mol ⁻¹]	ΔH^\ddagger [e. u.]	ΔS^\ddagger [e. u.]	$T_{1/2}^a)$ [°C]	R – CN ^{b)} [mol/mol]	Lit.
1	39.3	38.7	–1.0	239	0.90	2, 3)
2	38.3	36.5	–3.1	224	1.00	2, 3)
3	39.7	38.5	–2.1	244	1.00	2, 3)
4	44.2	43.0	–2.1	303	0.98	2, 3)
5	48.7	47.7	–1.7	364.0	0.914	4)

a) Temperatur, bei der die Halbwertszeit 1 h beträgt. – b) Ausbeute an Cyanid.



Als Folge der Fixierung der Phenylringe bei 13-Isocyanotriptycen wird die Isocyanogruppe von den Substituenten in den Positionen 1, 8 und 9 (in **4**, **5**: H, CH₃) käfigartig eingeschlossen. Aufgrund der C₃-Symmetrie dieses Käfigs kann dem Anstieg des sterischen Drucks im Verlauf der Isomerisierung nicht durch eine geeignete orthogonale Geometrie wie bei aromatischen Isocyaniden

den ausgewichen werden, deren Isomerisierungsgeschwindigkeit durch *ortho*-Substituenten kaum verändert wird^{2,6,7}). 13-Isocyan-1,4,5,8,9,12-hexamethyltritypycen (**5**) ist damit das thermisch stabilste aller bislang bekannten Isocyanide. Das Postulat der sterischen Behinderung der 13-Position von Triptycenen²) ist damit belegt, es sollte auch bei anderen Reaktionen wirksam sein.

Abschließend muß diskutiert werden, ob bei der hohen Temperatur der Isocyanid-Cyanid-Umlagerung von **5** nicht bereits mit einem homolytischen C—N-Bindungsbruch gerechnet werden muß. Die Dissoziationsenthalpie [$\Delta H_{\text{Diss}}^0(\text{C—N})$] für den Prozeß (1)



läßt sich aus den Standardbildungsenthalpien [$\Delta H_f^0(\text{g})$] des Reaktands und der Produktradikale gemäß (2)

$$\Delta H_{\text{Diss}}^0(\text{C—N}) = \Delta H_f^0(\text{g}, \text{R}^{\cdot}) + \Delta H_f^0(\text{g}, \cdot\text{NC}) - \Delta H_f^0(\text{g}, \text{R—NC}) \quad (2)$$

berechnen.

Tab. 2. Berechnung von $\Delta H_{\text{Diss}}^0(\text{C—N})$ einiger Isocyanide aus $\Delta H_f^0(\text{g})$ -Werten^{a)}

R—NC	$\Delta H_f^0(\text{g}, \text{R}^{\cdot})$	$\Delta H_f^0(\text{g}, \cdot\text{NC})$	$\Delta H_f^0(\text{g}, \text{RNC})$	$\Delta H_{\text{Diss}}^0(\text{C—N})$
			[kcal·mol ⁻¹]	
CH ₃ —NC	34.4 ^{c)}	104.0 ^{b)}	39.1 ^{b)}	99.3
C ₂ H ₅ —NC	28.0 ^{c)}		33.8 ^{b)}	98.2
Ad—NC ^{b)}	14.8 ^{d)}		17.5 ^{b)}	101.3
Nor-NC ^{b)}	32.3 ^{c)}		39.6 ^{b)}	96.7
Cum-NC ^{b)}	30.7 ^{d)}		42.8 ^{b)}	91.9

^{a)} $\Delta H_f^0(\text{g})$: Standardbildungsenthalpien; $\Delta H_{\text{Diss}}^0(\text{C—N})$: C—N-Dissoziationsenthalpie (s. Text). — ^{b)} Adamantyl- (Ad), Norbornyl- (Nor), Cumyl- (Cum). — ^{c)} Lit.⁸⁾. — ^{d)} Lit.⁹⁾. — ^{e)} Lit.¹⁰⁾. — ^{f)} Normalbildungsenthalpie ΔH_f^0 aus Gruppeninkrementen¹¹⁾ (Spannungsenthalpie H_{sp} mit 0 kcal·mol⁻¹ angenähert). — ^{g)} Lit.¹²⁾. — ^{h)} Lit.¹³⁾. — ⁱ⁾ Lit.¹⁴⁾. — ^{j)} Lit.⁴⁾.

Tab. 2 zeigt, daß die C—N-Bindungsdissoziationsenthalpien aller untersuchten Isocyanide im Bereich von 90–100 kcal·mol⁻¹ liegen und damit etwa doppelt so groß wie die Aktivierungsenthalpie der Isocyanid-Cyanid-Umlagerung von 13-Isocyan-1,4,5,8,9,12-hexamethyltritypycen (**5**) sind. Eine Störung der konzertierten Iso-

merisierung durch C—N-Homolyse kann daher in allen Fällen ausgeschlossen werden.

Experimenteller Teil

Die Isomerisierung von 13-Isocyan-1,4,5,8,9,12-hexamethyltritypycen (**5**) wurde zwischen 319.5 und 389.8 °C in Mesitylen/9,10-Dihydroanthracen unter Stickstoff mit der Ampullentechnik^{15,16)} anhand der Abnahme der Isocyanbande im Infrarotbereich¹⁷⁾ kinetisch untersucht. Die Cyanid-Ausbeute wurde bei 386.8 °C in vollständig isomerisierten Proben durch quantitative HPLC-Analyse mit internem Standard¹⁸⁾ bestimmt.

CAS-Registry-Nummern

1: 88523-50-6 / **2:** 1600-49-3 / **3:** 104876-26-8 / **4:** 104876-30-4 / **5:** 127280-69-7

- 1) ^{1a)} M. Meier, C. Rüchardt, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 3441. — ^{1b)} M. Meier, C. Rüchardt, *Chimia* **40** (1986) 238.
- 2) M. Meier, B. Müller, C. Rüchardt, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 648.
- 3) M. Meier, *Dissertation*, Univ. Freiburg 1985.
- 4) J. Pakusch, *Dissertation*, Univ. Freiburg 1990.
- 5) J. Pakusch, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **123** (1990) 2147.
- 6) B. Müller, *Diplomarbeit*, Univ. Freiburg 1985.
- 7) J. Pakusch, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1593.
- 8) A. L. Castelano, D. Griller, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 3655.
- 9) G. H. Kruppa, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 2162.
- 10) H. E. O'Neal, S. W. Benson in *Free Radicals* (J. K. Kochi, Hrsg.), Bd. 2, S. 275, Wiley & Sons, New York — London — Sydney — Toronto 1973.
- 11) A. Peyman, E. Hickl, H.-D. Beckhaus, *Chem. Ber.* **120** (1987) 713.
- 12) D. R. Stull, H. Prophet, *JANAF Thermochemical Tables*, 2. Aufl., NSRDS-NBS, Natl. Bur. Stand. Spec. Publ. **37** (1971).
- 13) J. B. Pedley, R. D. Naylor, S. P. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, 2. Aufl., Chapman and Hall, London — New York 1986.
- 14) M. Meier, B. Dogan, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Nouv. J. Chim.* **11** (1987) 1.
- 15) H.-D. Beckhaus, *Dissertation*, Univ. Freiburg 1975.
- 16) H.-D. Beckhaus, J. Schoch, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **109** (1976) 1369.
- 17) R. P. Baumann, *Absorption Spectroscopy*, 1. Aufl., S. 293, Verlag Chemie, Weinheim 1959.
- 18) R. Kaiser, *Chromatographie in der Gasphase III/2*, 2. Aufl., S. 209, Bibliographisches Institut, Mannheim 1965.

[379/90]

Heft 4 wurde am 4. April 1991 ausgegeben.

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1991 — Printed in the Federal Republic of Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Heinrich Nöth, München (Teil A), Prof. Dr. Henning Hopf, Braunschweig (Teil B). Redaktion: Dr. Robert Temme, Weinheim.

VCH Verlagsgesellschaft mbH (Geschäftsführer: Hans Dirk Köhler, Dr. Hardy G. Sehart), Pappelallee 3, Postfach 101161, D-6940 Weinheim.

Anzeigenleitung: R. J. Roth, Weinheim.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. — All rights reserved (including those of translation into other languages). No part of this issue may be reproduced in any form — by photoprint, microfilm, or any other means — nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. — Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungstücke für den persönlichen oder sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. — Der Inhalt dieses Heftes wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber, Redaktion und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung. — This journal was carefully produced in all its parts. Nevertheless, authors, editors and publisher do not warrant the information contained therein to be free of errors. Readers are advised to keep in mind that statements, data, illustrations, procedural details or other items may inadvertently be inaccurate.

Valid for users in the USA: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective work, or for resale. For copying from back volumes of this journal see »Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List« of the CCC.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt.

Satz und Druck: Krebs-Gehlen Druckerei, Hemsbach/Bergstraße.

Printed on acid-free paper / Gedruckt auf säurefreiem Papier