

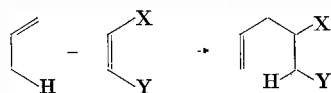
Intramolekulare Wasserstoffverschiebungen*

Von W. R. ROTH

Institut für Organische Chemie der Universität Köln (D.B.R.)

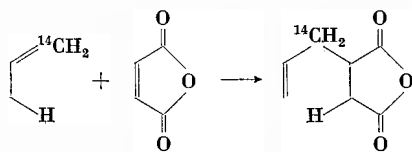
Einleitung

Die thermische Addition von Olefinen an Dienophile stellt eine der wenigen Reaktionen der organischen Chemie dar, in deren Ablauf eine nichtkatalysierte Wasserstoffverschiebung erfolgt. Wie aus der Patentliteratur hervorgeht, wurde die Reaktion bereits in den dreißiger Jahren entdeckt; eine erste systematische Untersuchung erfolgte etwa zehn Jahre später durch ALDER und seine Schüler¹. Das wesentlichste Ergebnis dieser Arbeiten war der Nachweis, daß es sich um eine indirekte Substitution handelt, daß nämlich die Verknüpfung der Kom-



ponenten zwischen den olefinischen Kohlenstoffatomen erfolgt und daß eine Verschiebung der Doppelbindung im Reaktionsverlauf stattfindet. Aufgrund der formalen Analogie zur Diensynthese wurde die Reaktion von ALDER als En-Reaktion klassifiziert.

Anfängliche Formulierungen der En-Reaktion über Radikalketten² oder ionische Zwischenstufen³ erwiesen sich als irrig. Die Geschwindigkeit der Olefinaddition wird durch Inhibitoren nicht beeinflusst und ist nahezu unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels. Die Umsetzung von Maleinsäureanhydrid mit Propen, dessen Vinylkohlenstoff C-1 radioaktiv markiert war, führte zu einem Addukt, das die Markierung ausschließlich am allylständigen Kohlenstoff trug⁴. Die primäre Bildung eines Allylradikals oder -ions, die zu einer Verteilung der Aktivität zwischen C-1 und C-3 führen sollte, ist damit auszuschließen.

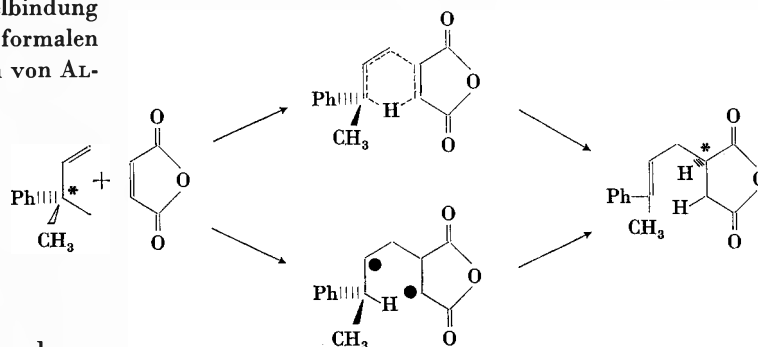


* Vorgetragen vor der «Société Vaudoise des Sciences Naturelles» am 25. Mai 1966 in Lausanne.

¹ K. ALDER, F. PASCHER und A. SCHMITZ, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 76 (1943) 27; K. ALDER und H. v. BRACHEL, *Liebigs Ann. Chem.* 651 (1962) 141, und dazwischenliegende Arbeiten.

² E. H. FARMER, *Trans. Faraday Soc.* 38 (1942) 340.

Die En-Reaktion scheint vielmehr zu jener Kategorie thermischer Reorganisationsprozesse zu gehören, die als «no mechanism»-Reaktionen bezeichnet werden und deren Charakteristikum es ist, daß in ihrem Ablauf keine kurzlebigen Zwischenprodukte vom Typ der Carboniumionen, der Carbanionen, der freien Radikale oder Carbene beobachtet werden⁵. Das vergebliche Suchen nach solchen Zwischenstufen in der En-Reaktion hat zur Formulierung eines synchron verlaufenden Vierzentrenmechanismus geführt⁶. Dies ist ein möglicher, doch keineswegs notwendig folgender Mechanismus. Auch ein Zweistufenprozeß würde sich durch Inhibitoren nicht unbedingt zu erkennen geben, da die intramolekulare Wasserstoffverschiebung eine nur sehr kleine Aktivierungsenergie haben sollte und für das intermediäre Diradikal damit eine nur sehr kurze Lebensdauer zu erwarten ist.



Auch die bemerkenswerte Stereospezifität der En-Reaktion ist kein zwingendes Argument für einen Synchronmechanismus. HILL hatte beobachtet, daß die Umsetzung von Maleinsäureanhydrid mit optisch aktiven Olefinen zu optisch aktiven Addukten führt⁷. Die Übertragung von optischer Asymmetrie von einer Komponente auf ein neues Zentrum im Addukt besagt zwar, daß die Spaltung der C-H-Bindung nicht vor der Ausbildung der C-C-Bindung erfolgt ist, vermag jedoch

³ C. C. PRICE, *Mechanisms of Reactions at Carbon-Carbon Double Bonds*, Interscience Publishers, New York 1946.

⁴ B. J. SUBLETT und N. S. BOWMAN, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 2594.

⁵ Vgl. S. J. RHOADS in *Molecular Rearrangements*, Part I, herausgegeben von P. DE MAYO, Interscience Publishers, New York 1963, S. 677 ff.

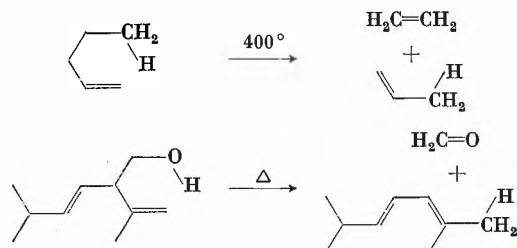
⁶ R. T. ARNOLD und J. F. DOWDALL, *J. Amer. Chem. Soc.* 70 (1948) 2590.

⁷ R. K. HILL und M. RABINOVITZ, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 965.

nicht zwischen der umgekehrten Reaktionsfolge und einem synchronen Reaktionsgeschehen zu differenzieren. Der detaillierte Ablauf der En-Reaktion bleibt damit vorläufig noch ungewiß.

I. En-Reaktionen offenkettiger Olefine

Wie bei allen Reaktionen des «no mechanism»-Typs ist das zentrale Problem auch der En-Reaktion die Interpretation der beobachteten Aktivierungsenergie. Additionen zwischen nichtaktivierten Olefinen, z. B. dem Äthylen und Propen, sind jedoch unbekannt. Möglicherweise steht die Reversibilität der Reaktion ihrer Verwirklichung im Wege. In Analogie zur Diensynthese könnte bei höherer Temperatur der En-Zerfall die bevorzugte Reaktionsrichtung sein und tatsächlich verlaufende En-Additionen würden sich der direkten Beobachtung entziehen. Eine Stütze findet diese Vermutung in der Tatsache, daß unter den Zerfallsprodukten von Olefinen bei Temperaturen oberhalb 400° auch die Komponenten eines Retro-En-Zerfalls sind⁸. Von präparativer Bedeutung ist diese Reaktion nur für die Sauerstoffanaloga, die β,γ -ungesättigten Alkohole. Diese zerfallen bei der Pyrolyse in glatter Reaktion unter Fragmentierung in Formaldehyd und die entsprechenden Olefine⁹. Diese Reaktion wäre als Oxy-En-Zerfall zu klassifizieren.



II. En-Reaktionen von 1,6- und 1,7-Dienen

Intramolekulare En-Reaktionen sollten aus Entropiegründen unter milden Reaktionsbedingungen möglich sein und sollten damit die Voraussetzungen für einen weniger komplexen Reaktionsverlauf bieten. Diese Vermutung trifft in der Tat zu.

Für eine Reihe zyklischer Olefine sind in der Literatur glatt verlaufende pyrolytische Ringöffnungen zu den isomeren α,ω -Dienen beschrieben¹⁰. In Analogie zu dem Zerfall der offenkettigen Olefine lassen sich auch diese Reaktionen als Retro-En-Additionen interpretieren.



Für das Cycloocten ($n = 3$) konnte auch die Rückreaktion, die thermische Zyklisierung des 1,7-Octadiens,

verwirklicht werden¹¹. Die beiden Isomeren stehen bei Temperaturen oberhalb 320° in einem dynamischen Gleichgewicht, dessen Lage sich mit steigender Temperatur mehr und mehr zum offenkettigen Produkt hin verschiebt¹². Auch *trans*-Cycloocten lagert sich thermisch in das 1,7-Octadien um. Wie man aufgrund der höheren Ringspannung erwarten sollte, findet die Umlagerung hier unter wesentlich mildereren Bedingungen statt; bereits bei Temperaturen um 250° erfolgt hier die Ringöffnung¹².

Die Pitzer-Spannung der mittleren Ringe läßt sich aber nicht nur für den En-Zerfall, sondern auch für die En-Addition ausnutzen. *trans,trans*-Cyclodecadien-1,6 (1) lagert sich bei Temperaturen um 250° in einer nichtkatalysierten, homogenen Gasphasenreaktion erster Ordnung in ein Gemisch von vier Produkten um: in das *cis,cis*-Cyclodecadien-1,6 (2), das *cis*-Bicyclo [5,3,0] decen-2 (3) und die beiden isomeren Tricyclo [5,3,0^{1,7}0^{2,6}] decane (4) und (5)¹³. Die Struktur von (3) ist außer durch die spektroskopischen Eigenschaften vor allem durch sein Hydrierungsprodukt, das *cis*-Perhydroazulen, gesichert. Die Strukturzuordnung der Trizyklen erfolgte im Falle des *trans*-Isomeren (4) durch direkten Vergleich mit dem von EATON beschriebenen Produkt¹⁴, im Falle von (5) aufgrund des massenspektroskopisch ermittelten Molekulargewichts, der spektroskopischen Eigenschaften, sowie vor allem aufgrund des thermischen Zerfalls zu Cyclopenten bei 400°. Die *cis*-Konfiguration ergibt sich als zwingende Alternative zu der Konfiguration des Isomeren (4). Ein Produktengemisch gleicher Zusammensetzung aus 72% Bicyclo [5,3,0] decen-2 (3), 24% *cis*- und 4% *trans*-Tricyclo [5,3,0^{1,7}0^{2,6}] decan (5) bzw. (4) erhält man auch durch die Pyrolyse von *cis,cis*-Cyclodecadien-1,6 (2) bei Temperaturen von 320°. Damit wird für beide Isomerisierungsreaktionen, die des *trans-trans*- sowie des *cis,cis*-Cyclodecadiens-1,6, eine gemeinsame Zwischenstufe wahrscheinlich. Naheliegender wäre die Annahme eines intermediären 1,4-Diradikals (6). Zerfall dieses Zwischenproduktes (6) in die Cyclodecadiene (1) bzw. (2) würde die beobachtete Umlagerung (1) → (2) verständlich machen. Eine nichtkatalysierte, rein thermische Isomerisierung scheint bei einer Aktivierungsenergie von nur 41 kcal/Mol für diese Reaktion unwahrscheinlich, wie ein Vergleich mit der Aktivierungsenergie der *cis* → *trans*-Isomerisierung des Butens-2 von 63 kcal/Mol¹⁵ zeigt. Die Ringspannung des *trans-trans*-Cyclodecadiens-1,6 (1) von 4,4 kcal/Mol¹⁶ ist viel zu klein, um solch unterschiedliche Parameter zu er-

¹¹ R. RIENÄCKER, persönliche Mitteilung.

¹² Unveröffentlichte Versuche mit J. KÖNIG.

¹³ W. R. ROTH und J. KÖNIG, *Liebigs Ann. Chem.* in Vorbereitung.

¹⁴ PH. E. EATON, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 2344.

¹⁵ B. S. RABINOVITCH und K. W. MICHEL, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 5065; R. B. CUNDALL und T. F. PALMER, *Trans. Faraday Soc.* 57 (1961) 1936.

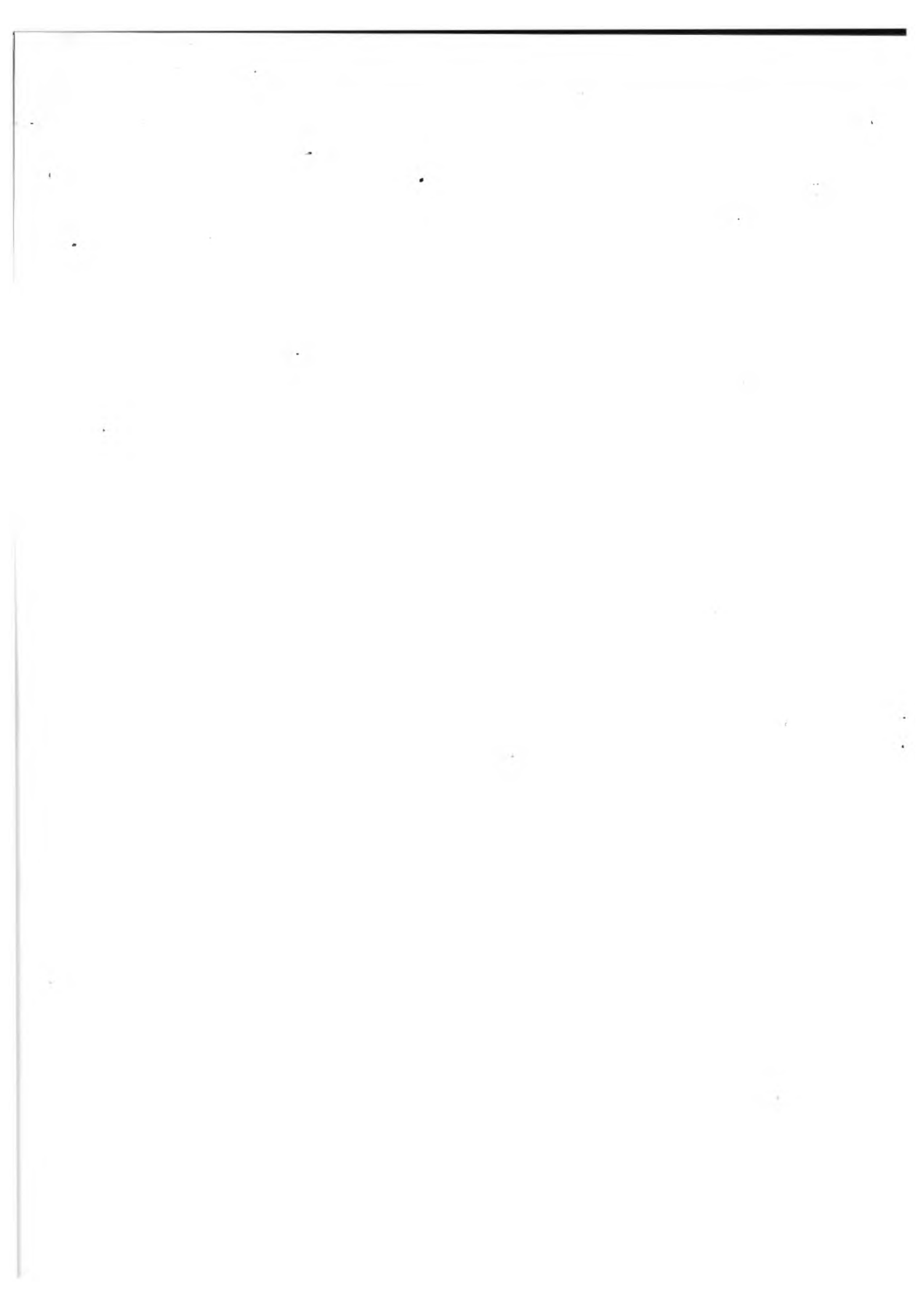
¹⁶ Dieser Wert leitet sich von der Hydrierungswärme des *trans,trans*-Cyclodecadiens-1,6 von +47,63 kcal/Mol ab¹⁷.

¹⁷ R. B. TURNER, persönliche Mitteilung.

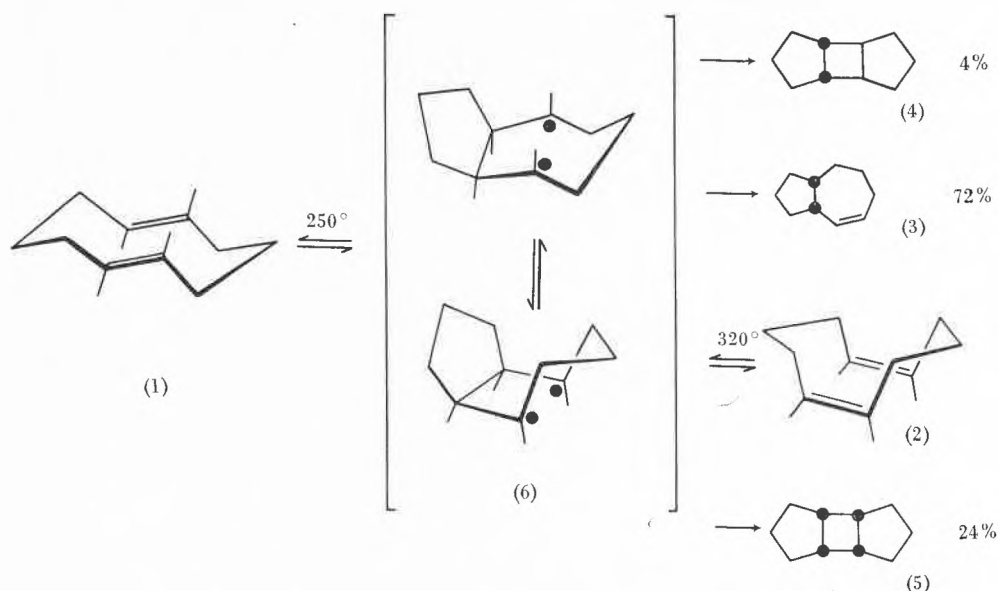
⁸ J. F. NORRIS und G. THOMSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 53 (1931) 3108.

⁹ C. OHLOFF, *Tetrahedron Letters* 42 (1965) 3795.

¹⁰ A. T. BLOMQUIST und P. R. TAUSSIG, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 3505; R. RIENÄCKER, *Brennstoff-Chem.* 45 (1964) 206.







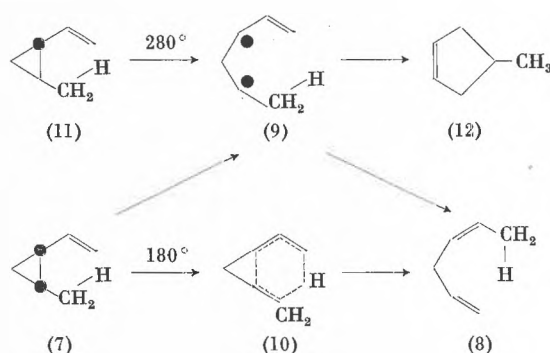
klären. Eine diradikalische Zwischenstufe (6) in der Cyclodecadien-Umlagerung (1) → (2) würde dagegen die niedrige Aktivierungsenergie verständlich machen; denn die Differenz zwischen den Bindungsenergien von zwei π -Bindungen und einer σ -Bindung ist um etwa 15 kcal/Mol kleiner als die Bindungsenergie einer π -Bindung. Grundsätzlich sollte natürlich jede *cis-trans*-Isomerisierung einer solchen Olefinkatalyse zugänglich sein. Im intermolekularen Fall entzieht sich aus Entropiegründen jedoch ein solcher Reaktionsverlauf unserer Beobachtung.

Das postulierte 1,4-Diradikal (6) sollte aber auch aufgrund des von BARTLETT¹⁸ wahrscheinlich gemachten Zweistufen-Prozesses der 1,2-Cycloaddition als Zwischenprodukt bei der Bildung der beiden Trizyklen (4) und (5) auftreten. Letztlich besitzt, wie Modellbetrachtungen zeigen, das *cis,cis*-Cyclodecadien-1,6 (2) keine Konformation, die eine synchron verlaufende Bildung des Bicyclo [5,3,0] decens-2 (3) gestattet. In dieser Reaktion, die formal betrachtet eine En-Addition darstellt, wird die primäre Ausbildung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung erzwungen, der erst in einem zweiten Schritt die Verschiebung des Wasserstoffs folgt. Die Umlagerungen (1) → (3) und (2) → (3) sind Beispiele von in zwei Stufen erfolgenden En-Reaktionen¹⁹.

III. En-Reaktionen von 1,4-Dienen

Die obigen Beispiele zeigen, daß die recht drastische Bedingungen erfordere En-Reaktion nichtaktivierter Olefine in den mittleren Ringen dank ihrer Pitzer-Spannung unter wesentlich milderen Bedingungen ablaufen. Eine weitere Reaktionserleichterung sollte man erwarten, wenn man von den mittleren Ringen mit Ring-

spannungen von 5 bis 10 kcal/Mol zu den kleinen Ringen mit Ringspannungen von etwa 25 kcal/Mol übergeht. Die Thermolyse des *cis*-1-Methyl-2-vinyl-cyclopropan (7) bestätigt diese Erwartung²⁰. Bereits bei Temperaturen um 180° erfolgt hier eine quantitative Umlagerung zum *cis*-Hexadien-1,4 (8). Die Umlagerung (7) → (8) beinhaltet außer einer Wasserstoffverschiebung die Öffnung des Cyclopropanrings. Es stellt sich daher die Frage nach dem zeitlichen Ablauf beider Reaktionsschritte. Findet primär eine Ringöffnung zu einem Diradikal statt, gefolgt von einer Wasserstoffverschiebung, oder handelt es sich um einen synchronen Umlagerungsprozeß, in dessen Übergangszustand (10) für die beteiligten 6 Elektronen eine Delokalisierung möglich ist, deren Ausmaß die Aktivierungsenergie bestimmt? Um zwischen diesen Möglichkeiten zu unterscheiden, wurde versucht, beide Wege zu verifizieren.



Während dem *cis*-Methyl-vinyl-cyclopropan (7) *a priori* beide Reaktionsmöglichkeiten offenstehen, ist dem *trans*-1-Methyl-2-vinyl-cyclopropan (11) aufgrund seiner Molekülgeometrie ein synchroner Reaktionsablauf verwehrt. Hier wird die primäre Öffnung des Cyclopropan-

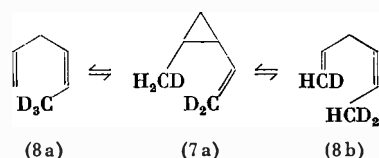
¹⁸ P. D. BARTLETT, L. K. MONTGOMERY und B. SEIDEL, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 616.

¹⁹ Vgl. J. A. BERSON, R. G. WALL und H. D. PERLMUTTER, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 187.

²⁰ W. R. ROTH und J. KÖNIG, *Liebigs Ann. Chem.* 688 (1965) 28; H. M. FREY und R. J. ELLIS, *J. Chem. Soc. (London) Suppl. Nr. 1* (1964) 5578.

rings erzwungen. Wenn immer also der Synchronprozeß gegenüber dem Zweistufenprozeß energetisch begünstigt ist, müssen *cis*- und *trans*-Methyl-vinyl-cyclopropan (7) bzw. (11) für ihre Umlagerung zum *cis*-Hexadien-1,4 (8) eine unterschiedliche Aktivierungsenergie besitzen. Das ist in der Tat der Fall. Während die Hexadienbildung aus der *cis*-Verbindung (7) bereits bei 180° erfolgt, erfordert die *trans*-Verbindung (11) Temperaturen um 280°. Überzeugender als die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen sind die unterschiedlichen Aktivierungsparameter. Für beide Umlagerungen konnte eine nichtkatalysierte, homogene Gasphasenreaktion erster Ordnung sichergestellt werden mit einer Aktivierungsenthalpie von $\Delta H^\ddagger = 30,2$ kcal/Mol für (7) \rightarrow (8) und $\Delta H^\ddagger = 44,6$ kcal/Mol für (11) \rightarrow (8). Auch die Aktivierungsentropien sind sehr unterschiedlich: $\Delta S^\ddagger = +1$ cal/Grad Mol für die Umlagerung von (11) und $\Delta S^\ddagger = -11$ cal/Grad Mol für die Isomerisierung des *cis*-Isomeren (7). Ein Synchronprozeß mit einem zyklischen Übergangszustand macht die negative Aktivierungsentropie für die Umlagerung (7) \rightarrow (8) verständlich; das System büßt im Übergangszustand Freiheitsgrade ein. Dieser Beschränkung ist (11) nicht unterworfen. Das hier primär gebildete Diradikal (9) lagert sich außer zu (8) in einer Nebenreaktion zum 4-Methylcyclopenten (12) um.

Erhitzt man *cis*-Hexadien-1,4 (8) auf Temperaturen um 400°, so beobachtet man eine irreversible Umlagerung zu (12). Diese Reaktion legt die Vermutung nahe, daß die Isomerisierung (7) \rightarrow (8) eine reversible Reaktion ist; denn die Bildung von (12) würde sich zwanglos vom Methyl-vinyl-cyclopropan (7) aus verstehen lassen. Da das Gleichgewicht (7) \rightleftharpoons (8) ganz auf der Seite des Hexadiens liegt, kann die Rückreaktion (8) \rightarrow (7), die als *En*-Addition eines 1,4-Diens zu beschreiben wäre, unmittelbar nicht beobachtet werden. Ein indirekter Nachweis ergibt sich jedoch durch die Thermolyse von *cis*-6-d₃-Hexadien-1,4 (8a). Intermediär gebildetes Methyl-vinyl-cyclopropan (7a) läßt sich jetzt im Hexadien-1,4 (8b) durch den Einbau von Deuterium in die Vinyl-

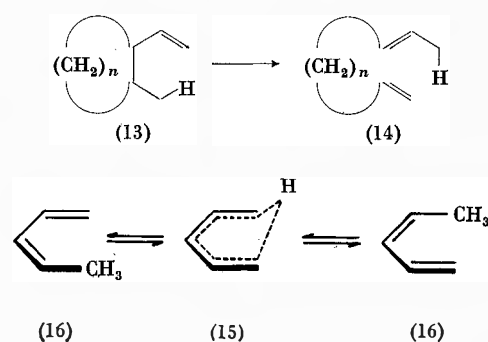


gruppe am Kohlenstoff C-1 und von Wasserstoff in die zuvor deuterierte Methylgruppe erkennen. Im NMR-Spektrum des Deuterohexadiens beobachtet man nach dem Erhitzen auf 300° eine statistische Verteilung des Deuteriums zwischen den Positionen 1 und 6. Hexadien-1,4 ist also bei dieser Temperatur einer *En*-Addition fähig. Die Kinetik der Reaktion wurde im Temperaturbereich von 270–310° aus dem im NMR-Spektrum während des Reaktionsverlaufs sich ändernden Intensitätsverhältnisses der Methyl- zu Vinylsignalen ermit-

telt und eine nichtkatalysierte Reaktion erster Ordnung sichergestellt. Unter der Annahme eines normalen Isotopeneffektes ergibt sich eine Aktivierungsenergie von etwa 42 kcal/Mol für die Umlagerung (8) \rightarrow (7), deren intramolekulare Natur durch massenspektroskopische Analyse von Ausgangs- und Gleichgewichtsprodukt geprüft wurde.

IV. *En*-Reaktionen von 1,3-Dienen

Die obigen Beispiele zeigen, daß relativ leicht verlaufende *Retro-En*-Additionen dann beobachtet werden, wenn durch die Ringspannung der mittleren oder kleinen Ringe eine erleichterte Öffnung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung möglich wird. Ersetzt man in (13) mit dem Übergang zu $n = 0$ eine σ -Bindung durch eine



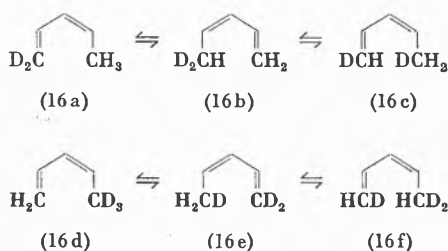
energieärmere π -Bindung, dann sollte ebenfalls mit leicht verlaufenden *En*-Reaktionen zu rechnen sein. Strukturell läßt sich jetzt nicht mehr zwischen *En*-Addition und *En*-Zerfall unterscheiden; wir haben den einfachsten Fall einer *En*-Reaktion vorliegen. Isomerisierungen dieses Typs sind in großer Zahl in der Literatur beschrieben²¹. Die erforderliche cisoide Geometrie, die intramolekulare Natur sowie die Kinetik erster Ordnung bei der Umlagerung substituierter Pentadiene-1,3 hat zur Formulierung eines synchronen Reaktionsablaufs Anlaß gegeben. Ein kritischer Test auf ein solches Modell des Übergangszustands (15) sollte der kinetische Wasserstoff-Deuterium-Isotopeneffekt der Reaktion sein²². Sein Ausmaß wird im wesentlichen durch die Symmetrie des Übergangszustands bestimmt und erreicht bei einer symmetrischen Anordnung des aktivierten Komplexes einen maximalen Wert. Beim unsubstituierten Pentadien-1,3 (16) wird ein ideal symmetrischer Übergangszustand mit dem wandernden Wasserstoff auf halbem Weg zwischen den Kohlenstoffatomen C-1 und C-5 aber nur bei einem synchronen Reaktionsverlauf verwirklicht, und nur hier sollte mit einem großen Isotopeneffekt zu rechnen sein. Das Auffinden eines nur kleinen Effektes wäre ein sicheres Kriterium für einen

²¹ Eine Literaturübersicht findet sich bei: D. S. GLASS, R. S. BOIKESS und S. WINSTEIN, *Tetrahedron Letters* 10 (1966) 999.

²² W. R. ROTH und J. KÖNIG, *Liebigs Ann. Chem.* im Druck; H. KLOOSTERZIEL und A. P. TER BORG, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 84 (1965) 1305.

asymmetrischen Übergangszustand, für eine Delle im Energieprofil der Reaktion.

Die Geschwindigkeit der Wasserstoffverschiebung wurde durch Isomerisierung von *cis*-1-d₂-Pentadien-1,3 (16a) ermittelt. Erhitzt man die Substanz in der Gasphase auf Temperaturen um 200°, so beobachtet man im NMR-Spektrum der sonst unveränderten Substanz eine Neuverteilung des Deuteriums. Die relative Intensität der Methylwasserstoff-Signale nimmt ab, und es erscheinen die Signale der zuvor fehlenden endständigen Vinylwasserstoffe am Kohlenstoff C-1. Aus dieser Änderung des Intensitätsverhältnisses wurde die Kinetik der Umlagerung ermittelt und für die Wasserstoffverschiebung eine nichtkatalysierte, homogene Gasphasenreaktion erster Ordnung sichergestellt mit Aktivierungsparametern von $\Delta H^\ddagger = 35,4$ kcal/Mol und $\Delta S^\ddagger = -7,1$ cal/Mol Grad.

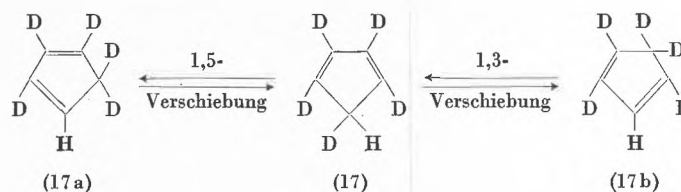


Die Geschwindigkeit der analogen Deuteriumwanderung wurde entsprechend durch Isomerisierung von *cis*-5-d₃-Pentadien-1,3 (16d) ermittelt. Auch hier wurde eine nichtkatalysierte, homogene Gasphasenreaktion erster Ordnung nachgewiesen, die streng intramolekular verläuft. Aus dem Vergleich der Aktivierungsparameter der Wasserstoff- und Deuteriumverschiebung ergibt sich ein primärer Isotopeneffekt von

$$k_H/k_D = 1,15 e^{1400/RT},$$

entsprechend einem Wert von $k_H/k_D = 12,2$ bei 25°. Das ist mehr, als aus dem vollen Beitrag der Nullpunktsenergieunterschiede zwischen einer C-H- und einer C-D-Valenzschwingung resultiert. Die Wasserstoffverschiebung im Pentadien-1,3 muß einen hochsymmetrischen Übergangszustand besitzen.

Mit einer weiteren Erleichterung der En-Reaktion sollte man rechnen, wenn auch die Bindungsenergie der im Reaktionsgeschehen sich lösenden C-H-Bindung gesenkt wird. Cyclopentadien ist ein geeignetes Molekül, um diese Hypothese zu testen. Nicht nur das Cyclopentadienylanion, sondern auch das Radikal ist durch eine beachtliche Delokalisierungsenergie ausgezeichnet, deren Folge eine anormal kleine Dissoziationsenergie der C-H-Bindung am Kohlenstoff C-5 ist. In der Tat beobachtet man bei substituierten Cyclopentadienen schon bei relativ niedrigen Temperaturen Isomerisierungen, die leicht verlaufende Wasserstoffverschiebungen



andeuten²³. Die Art der Verschiebung sowie ihre Geschwindigkeit haben wir durch Thermolyse von 5-Hydroperdeutero-cyclopentadien (17) untersucht²⁴. Erhitzt man die Substanz in Lösung oder in der Gasphase auf Temperaturen um 50°, so beobachtet man im NMR-Spektrum des nicht dimerisierten Anteils eine Neuverteilung des Wasserstoffs. Anfangs findet dabei der Einbau von Wasserstoff ausschließlich in die Vinylpositionen der Kohlenstoffe C-1 bzw. C-4 statt; erst später folgt eine Ausdehnung auf C-2 bzw. C-3. Das primäre Reaktionsprodukt ist also (17a), dessen Entstehung eine 1,5-Deuteriumverschiebung verlangt. Die Geschwindigkeit der Umlagerung wurde aus dem im NMR-Spektrum im Reaktionsverlauf sich ändernden Intensitätsverhältnisses der Allyl- zu Vinylsignalen ermittelt und eine nichtkatalysierte Reaktion erster Ordnung sichergestellt. Bei der Annahme eines Isotopeneffektes von $k_H/k_D = 10$ ergibt sich für die Wasserstoffverschiebung eine Aktivierungsenergie von $E_a = 23$ kcal/Mol. Der intramolekulare Charakter der Isomerisierung wurde durch massenspektroskopische Analyse von Ausgangs- sowie Gleichgewichtsprodukt sichergestellt. Die naheliegende Vermutung, daß es sich bei der Isomerisierung des Cyclopentadiens als einem quasi protonierten Aromaten, um eine Protonenverschiebung und nicht um die Wanderung eines Wasserstoffatoms handeln könnte, scheint angesichts des nicht beobachteten Lösungsmiteinflusses unwahrscheinlich.

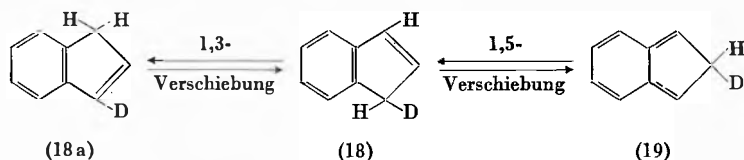
V. 1,3-Wasserstoffverschiebungen

Das charakteristische Merkmal der En-Reaktion ist die mit ihr verbundene 1,5-Wasserstoffverschiebung. Warum ist, wie die Fülle von En-Reaktionen zeigen, gerade dieser Typ von Wasserstoffverschiebungen so begünstigt? Gibt es auch andere Arten intramolekularer Wasserstoffverschiebungen?

Ein geeignetes Molekül, um die Möglichkeit von 1,3-Wasserstoffverschiebungen zu prüfen, ist 1-Deuterioiden (18). Während eine 1,5-Verschiebung hier durch den Übergang zu einem nicht-aromatischen System (19) erschwert ist, führt eine 1,3-Verschiebung zum Inden (18a) zurück und sollte hier eventuell erfolgreich mit der 1,5-Verschiebung konkurrieren können.

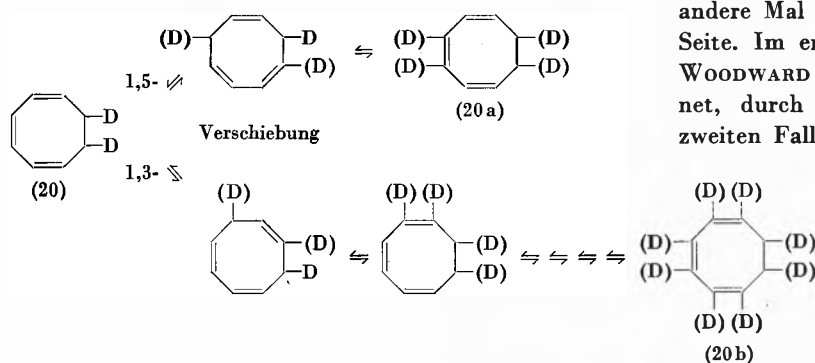
²³ V. A. MIRONOV, E. V. SOBOLEV und A. N. ELIZAROVA, *Tetrahedron* 19 (1963) 1939; S. McLEAN und P. HAYNS, *Tetrahedron Letters* 34 (1964) 2385.

²⁴ W. R. ROTH, *Tetrahedron Letters* 17 (1964) 1009.



Beim Erhitzen in der Gasphase beginnt erst oberhalb 220° eine Umgruppierung des Deuteriums, die sich aber nicht auf eine Verteilung zwischen den Benzylpositionen beschränkt, sondern sich statistisch über alle nicht-aromatischen Protonen erstreckt²⁴. Eine 1,3-Wasserstoffverschiebung findet also bis zu Temperaturen von 220° nicht statt. Die beobachtete Reaktion deutet auf eine 1,5-Verschiebung zu Isoinden (19), das durch weitere 1,5-Verschiebungen Inden zurückbildet und so eine Neuverteilung des Deuteriums bewirkt.

Ein weiteres Testmolekül für mögliche 1,3-Wasserstoffverschiebungen ist das Cyclooctatrien-1,3,5, das bei Temperaturen von 180° mit dem 1,3,6-Isomeren in einem dynamischen Gleichgewicht steht²⁵. Die Isomerisierung könnte durch 1,5- sowie durch 1,3-Wasserstoffverschiebungen erfolgen, zwischen denen durch die Thermolyse von 7,8-Dideutero-cyclooctatrien-1,3,5 (20) entschieden werden konnte. In einem 8gliedrigen Ring führen 1,5-Verschiebungen immer nur zu einem Austausch der sich gegenüberliegenden Wasserstoffatome.



Ausgehend von (20) kann ein solcher Isomerisierungstyp nur zu einer Verteilung des Deuteriums zwischen den Positionen 3,4 und 7,8 führen (20a). 1,3-Verschiebungen dagegen ermöglichen einer Markierung, jeweils in die übernächste Ringposition zu gelangen, und ausgehend von (20) müßte ein solcher Isomerisierungstyp zu einer statistischen Verteilung der Markierung über alle Ringpositionen (20b) Anlaß geben.

Tatsächlich beobachtet man, daß bei 180° die Deuteriummarkierung ausschließlich zwischen den Positionen 3,4 und 7,8 verteilt wird, daß die Isomerisierung also über 1,5-Verschiebungen erfolgt²⁵. Auch durch weitere Temperaturerhöhung läßt sich eine 1,3-Verschiebung nicht erzwingen; selbst bei 270° findet keine statistische Deuteriumverteilung statt.

Das extreme Ausmaß der Energiebarriere einer 1,3-Wasserstoffverschiebung verdeutlicht die Tatsache, daß Pentadien-1,4 sich einer thermischen Isomerisierung zum energetisch bevorzugten 1,3-Isomeren selbst bei Temperaturen von 400° mit Erfolg widersetzt.

VI. 1,7-Wasserstoffverschiebungen

WOODWARD und HOFFMANN haben kürzlich die Diskrepanz zwischen der so leicht verlaufenden 1,5-Wasserstoffverschiebung und der bis heute unbekanntem 1,3-Verschiebung durch eine quantenmechanische Überlegung zu interpretieren versucht²⁶. Die Wasserstoffverschiebung kann in einer Polyenkette grundsätzlich auf zwei Arten erfolgen: Einmal ist der wandernde Wasserstoff während der Umlagerung immer der gleichen Seite der durch die C-Atome gebildeten Ebene zugekehrt, das

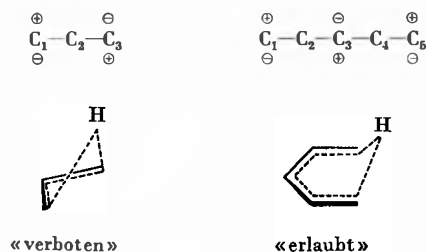


andere Mal wechselt er von der einen auf die andere Seite. Im ersten Fall ist der Übergangszustand, von WOODWARD und HOFFMANN als «suprafacial» bezeichnet, durch eine Symmetrieebene ausgezeichnet, im zweiten Fall, als «antarafacial» designiert, durch eine Symmetrieachse. Im Übergangszustand einer synchron verlaufenden Wasserstoffverschiebung ist der wandernde Wasserstoff bindend an zwei Kohlenstoffatome geknüpft. Eine solche Situation ist aber nur dann möglich, wenn die Symmetrie des obersten besetzten π -Orbitals der Kohlenstoffkette an diesen beiden Atomen gleich ist.

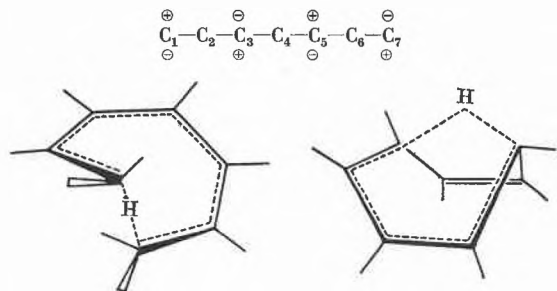
Im Allylradikal ist das aber für die gleiche Molekülseite im Grundzustand nicht der Fall. Eine synchrone Wasserstoffverschiebung könnte hier nur «antarafacial» verlaufen. Das ist aber bei einer nur dreigliedrigen Kohlenstoffkette aus geometrischen Gründen nicht möglich. Eine 1,3-Wasserstoffverschiebung ist symmetrieverboten. Das Pentadienylradikal besitzt dagegen am C-1 und C-5 gleiche Symmetrie des obersten besetzten π -Orbitals. Hier ist eine «suprafacial» verlaufende Wasserstoffverschiebung möglich, die «antarafacial» verlaufende Reaktion dagegen verboten.

²⁵ W. R. ROTH, *Liebigs Ann. Chem.* 671 (1964) 25.

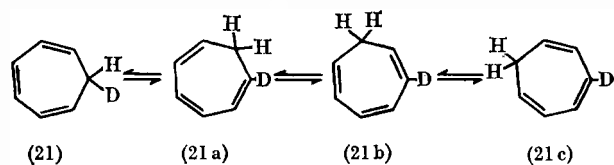
²⁶ R. B. WOODWARD und R. HOFFMANN, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 2511.



WOODWARD und HOFFMANN haben ihre Überlegungen auch auf 1,7-Wasserstoffverschiebungen ausgedehnt. Im Grundzustand des Heptatrienylradikals sind die Symmetriebedingungen so, daß eine 1,7-Verschiebung nur «antarafacial» verlaufen sollte. Ein solcher Reaktionsverlauf wird bei der wechselseitigen thermischen Isomerisierung von Calciferol und Praecalciferol verwirklicht²⁷. Macht man mit dem Übergang zum Cycloheptatrien-1,3,5 eine «antarafacial» verlaufende Reaktion unmöglich, dann beobachtet man, daß jetzt die Wasserstoffverschiebung nicht mehr 1,7-, sondern 1,5- verläuft²⁸.



Einen andersartigen Verlauf der Wasserstoffverschiebung sollte man aufgrund der WOODWARD-HOFFMANN'schen Überlegungen erwarten, wenn die Reaktion nicht im Grundzustand, sondern in einem elektronisch angeregten Zustand erfolgt. Im Heptatrienylradikal z. B. ist im angeregten Zustand die Symmetrie des obersten besetzten π -Orbitals so, daß jetzt «suprafacial» verlaufende 1,7-Wasserstoffverschiebungen möglich werden sollten. Damit gewinnen die photochemisch induzierten Wasserstoffverschiebungen im Cycloheptatrien ein besonderes Interesse²⁹. Bei der Bestrahlung von 7-d₁-Cycloheptatrien in methanolischer Lösung beobachtet man im NMR-Spektrum des Triens eine Umgruppierung



²⁷ J. L. M. A. SCHLATMANN, J. POT und E. HAVINGA, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 83 (1964) 1173.

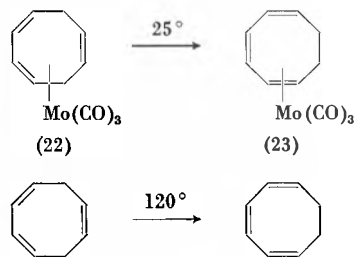
²⁸ A. P. TER BORG, H. KLOOSTERZIEL und N. VAN MEURS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 82 (1963) 717, 741, 1189.

²⁹ W. R. ROTH, *Angew. Chem.* 75 (1963) 921; W. V. E. DOERING und P. GASPAR, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 3043; A. P. TER BORG und H. KLOOSTERZIEL, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 84 (1965) 241.

des Deuteriums. Dem Triplet des Methylenwasserstoffs beginnt sich sehr bald ein Dublett zu überlagern, dessen Intensität während der Bestrahlung ein Maximum durchläuft. Das primäre Photoprodukt muß also ein Molekül sein, dessen Methylengruppe nur von einem α -ständigen Wasserstoff flankiert ist, d. h. das in 1- bzw. 6-Stellung ein Deuterium enthält. Das gleiche photochemische Verhalten zeigen auch 7-Alkyl-cycloheptatriene; das primäre Photoprodukt ist auch hier stets das 1-Alkyl-cycloheptatrien. Photochemisch findet also wie erwartet eine «suprafacial» verlaufende 1,7-Wasserstoffverschiebung statt.

VII. Intramolekulare Katalyse

Wenn elektronische Faktoren Richtung und Geschwindigkeit der Wasserstoffverschiebungen bestimmen, dann sollte mit einer Beeinflussung der Reaktionen zu rechnen sein, wenn die beteiligten olefinischen Doppelbindungen Liganden eines Metallkomplexes werden. Eine Bestätigung dieser Vermutung brachte die Synthese des Cyclooctatrien-1,3,6-molybdän-tricarbonyls (22), dessen Darstellung durch Umsetzung des Olefins mit Tris-tetrahydrofuran-molybdän-tricarbonyl bei null Grad gelang³⁰. Lösungen dieses Komplexes lagern sich bereits bei Zimmertemperatur in den Molybdäntricarbonylkomplex des Cyclooctatriens-1,3,5 (23) um. Auf der anderen Seite erfolgt die thermische Isomerisierung des freien Cyclooctatriens-1,3,6 erst bei Temperatur um 120°²⁵. Die Wasserstoffverschiebung erfolgt im Komplex also wesentlich leichter.

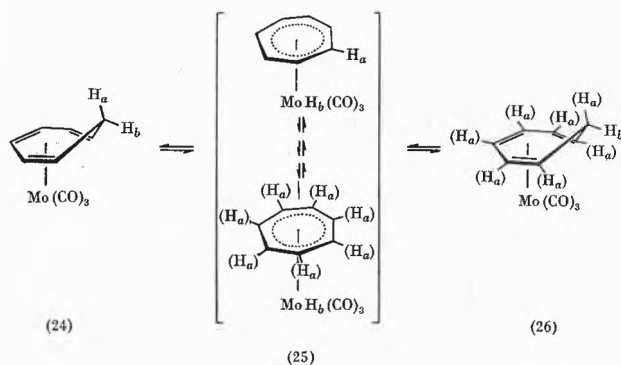


Einen genaueren Einblick in die katalytische Funktion des Molybdäntricarbonyls bei der Wasserstoffverschiebung gewinnt man aus der Thermolyse des 7-d₁-Cycloheptatrien-Mo(CO)₃ (24)³¹. Erhitzt man verdünnte Hexanlösungen des Komplexes auf Temperaturen um 100°, so beobachtet man im NMR-Spektrum eine langsame Neuverteilung des Deuteriums. Bei gleichbleibendem Intensitätsverhältnis der olefinischen Wasserstoffpaare H₁₊₆, H₂₊₅, H₃₊₄ von 1:1:1 nimmt die relative Intensität der Methylenwasserstoffsignale zu. Im Gegensatz zu der 1,5-Wasserstoffverschiebung des freien Cycloheptatriens²⁸ findet also bei der Thermolyse des Komplexes eine unmittelbare, statistische Verteilung

³⁰ Unveröffentlichte Versuche mit W. GRIMME und J. D. MEIER.

³¹ W. R. ROTH und W. GRIMME, *Tetrahedron Letters* 21 (1966) 2347.

des Deuteriums über alle olefinischen Positionen statt. Massenspektroskopische Analyse von Ausgangs- und Gleichgewichtsprodukt stellen einen streng intramolekularen Reaktionsverlauf sicher. Die Kinetik der Isomerisierung wurde zwischen 80 und 120° verfolgt und eine Reaktion erster Ordnung mit Aktivierungsparametern von $\Delta H^\ddagger = 31,4$ kcal/Mol und $\Delta S^\ddagger = 7,7$ cal/Grad Mol ermittelt. Die Wasserstoffverschiebung ist damit im Komplex mehr als tausendmal schneller als im freien Cycloheptatrien.



Die statistische intramolekulare Wasserstoffverschiebung könnte einmal das Resultat von drei gleich schnell erfolgenden parallelen Reaktionen sein, nämlich der Wanderung von H-7 zu den Kohlenstoffatomen C-1, zu C-2 und C-3. Dann sollte es der Wasserstoff H_a sein, der im Reaktionsgeschehen verschoben wird. Zum anderen könnte man an die intermediäre Bildung eines Tropyliumkomplexes (25) denken, der eine schnelle Äquilibrierung aller Cycloheptatrien-Positionen erlaubt und damit zu einer statistischen Verteilung des Deuteriums führt. In diesem Fall wäre die Wanderung des Wasserstoffs H_b zu fordern. Das NMR-Spektrum des Isomerisierungsproduktes (26) gestattet eine eindeutige Entscheidung zwischen diesen beiden Wegen.

Im Ausgangsmaterial (24) erscheint H_a als breites Singulett, H_b als unscharfes Triplett. Das Intensitätsverhältnis von 1:1 zeigt gleiche Konzentration der Isomeren (24a) und (24b) an. Da eine Deuteriumwanderung keine im NMR-Spektrum erkennbaren Folgen hervorruft, sollte bei einer über H_b erfolgenden Isomerisierung das Isomere (24a) unverändert bleiben, während (24b) eine statistische Verteilung des Deuteriums erfahren müßte. Umgekehrt sollte eine Isomerisierung über die Verschiebung von H_a nur beim Isomeren (24a) und nicht bei (24b) zu erkennen sein. Tatsächlich beobachtet man, daß im Verlauf der Thermolyse eine langsame Änderung des Intensitätsverhältnisses von $H_a:H_b$

erfolgt. Die anfänglich gleichen Signale erreichen im Gleichgewichtszustand ein Verhältnis von 2:1. Die Isomerisierung erfolgt also ausschließlich durch die Verschiebung von H_b .

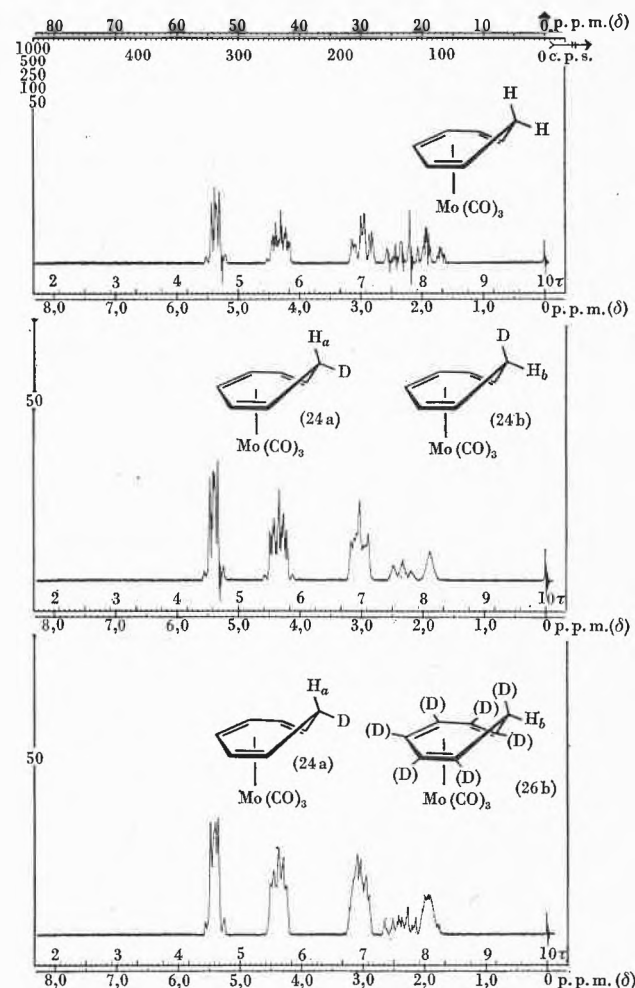


Abb. 1. NMR-Spektren von: Cycloheptatrien- $\text{Mo}(\text{CO})_3$ (oben), 7- d_1 -Cycloheptatrien- $\text{Mo}(\text{CO})_3$ (24) (Mitte) und 7- d_1 -Cycloheptatrien- $\text{Mo}(\text{CO})_3$ (24) nach 10stündigem Erhitzen auf 100° (unten)

Die durch die Komplexbildung erhöhte Geschwindigkeit der Wasserstoffverschiebung ist also nicht eine Folge geänderter elektronischer Faktoren. Wir beobachteten vielmehr eine völlig andersartige Reaktion, eine Hydridverschiebung unter intramolekularer Metallkatalyse, eine Reaktion, die Parallelen hat in den durch Metallsalze der VIII. Nebengruppe katalysierten Doppelbindungsverschiebungen³².

³² F. ASINGER, B. FELL und P. KRINGS, *Tetrahedron Letters* 6 (1966) 633, und dort angegebene Literatur.