

Umlagerungen in der C-10H-10-Reihe

Doctoral Thesis

Author(s):

Fäh, Hansjakob

Publication date:

1974

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000093326>

Rights / license:

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

Diss. Nr. 5396

Umlagerungen in der C₁₀H₁₀-Reihe

ABHANDLUNG

zur Erlangung
des Titels eines Doktors der Naturwissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von

HANSJAKOB FÄH
dipl. Chemiker ETHZ
geboren am 19. August 1941
von Kaltbrunn (Kt. St. Gallen)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. J. F. M. Oth, Referent
Prof. Dr. V. Prelog, Korreferent

Juris Druck + Verlag Zürich
1974

2.6. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Die $C_{10}H_{10}$ -Isomeren Bullvalen (2), Tetracyclo [4.4.0.0^{2.10}0^{5.7}] deca-3,8-dien (12) (Tetracyclus), Bicyclo [4.2.2.] deca-2,4,7,9-tetraen (13) (Jones-Kohlenwasserstoff), Bicyclo [6.2.0] deca-2,4,6,9-tetraen (11), cis-9,10-Dihydronaphthalin (9), trans-9,10-Dihydronaphthalin (10) und [10] -1-Annulen (7) wurden synthetisiert und bezüglich ihres photochemischen thermischen und katalytischen Verhaltens untersucht.

Die Umlagerung von Bullvalen (2) mit Quecksilberchlorid in fester Phase ist eine neue und die bisher ergiebigste Methode zur Darstellung von 9,10-cis-Dihydronaphthalin (9).

Die Bestrahlungsversuche im [10] Annulencyclus zeigen, dass cis-Dihydronaphthalin (9), trans-Dihydronaphthalin (10) und die [10] Annulene 6 und 7 miteinander in einem photochemischen Gleichgewicht stehen, während der Bicyclus 11 am Gleichgewicht nicht beteiligt ist. Der Tetracyclus 12 ist direktes photochemisches Folgeprodukt von cis-Dihydronaphthalin (9). Die Aussagen von Masamune¹⁷, nach denen nur cis-Dihydronaphthalin (9) ein geeigneter Vorläufer für die präparative Isolierung der [10] Annulene 6 und 7 ist, konnte bestätigt werden.

Alle Bestrahlungsversuche ergaben keine Hinweise für die Existenz des [10] -5-Annulens (8) (Ditrans- [10] annulen). Modellbetrachtungen und Berechnungen lassen vermuten, dass das [10] -5-Annulen - zumindest in Lösung - nicht auf dem photochemischen Weg aus trans-Dihydronaphthalin (10) gebildet werden kann, da das photochemische Gleichgewicht zwischen diesen beiden Verbindungen ganz auf der Seite von trans-Dihydronaphthalin (10) liegen dürfte.

Die Bestrahlungen im Bullvalencyclus zeigen, dass der Tetracyclus 12 photochemisch nicht inert ist, sondern mit cis-Dihydronaphthalin (9) und Bullvalen (2) in einem photochemischen Gleichgewicht steht. Damit konnte gleichzeitig bewiesen werden, dass der Annulencyclus und der Bullvalencyclus über den Tetracyclus 12 miteinander verknüpft sind. Wie ferner gezeigt werden konnte, reagiert Jones-Kohlenwasserstoff 13 photochemisch nicht ausschliesslich zu Bullvalen (2), sondern über ein unbekanntes Zwischenprodukt X auch zum Tetracyclus 12.

Die Umlagerungen mit Quecksilbersalzen im Bullvalencyclus haben gezeigt, dass cis-Dihydronaphthalin (9) und Jones-Kohlenwasserstoff 13 inert sind gegen Quecksilberchlorid, während Tetracyclus 12 und Bullvalen (2) in einer schnellen Reaktion zu cis-Dihydronaphthalin (9), bzw. Jones-Kohlenwasserstoff 13 und cis-Dihydronaphthalin (9) und/oder Tetracyclus 12 umgelagert werden. Die Produktverteilung sowie die Geschwindigkeit der Umlagerungen hängen von der Wahl des Anions und des Lösungsmittels ab. Damit ist die thermische bzw. thermisch-katalytische Korrelation aller Verbindungen im Annulen -und Bullvalencyclus möglich (siehe Schema XXIX). Mit Hilfe von kalorimetrischen Messungen lässt sich demnach die relative Lage der einzelnen Isomeren auf der $C_{10}H_{10}$ -Energieoberfläche bestimmen.

Die Ergebnisse der photochemischen und thermischen Untersuchungen sind in den Schemata XXVIII und XXIX zusammengefasst. Diejenigen Verknüpfungen, welche als bewiesen betrachtet werden dürfen, sind durch ausgezogene Pfeile gekennzeichnet, diejenigen, welche als nicht bewiesen anzusehen sind, sind gestrichelt eingezeichnet.

Die Uebergänge zwischen den einzelnen $C_{10}H_{10}$ -Isomeren wurden an Hand von Korrelationsdiagrammen diskutiert.