

Notizen

Beeinflussung der Gleichgewichtslage bei monosubstituierten Bullvalenen und Cycloheptatrienen durch XCH_2 - und X_2CH -Reste

Roland Zeiger, Keshab Sarma und Gerhard Schröder*

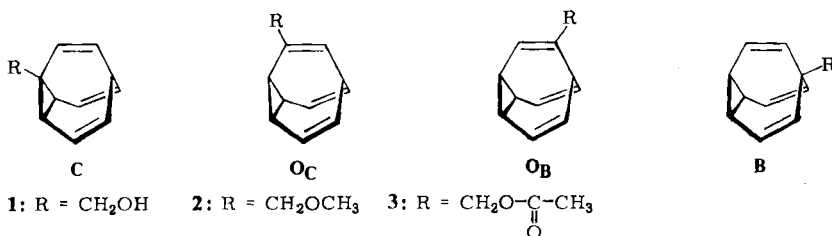
Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe

Eingegangen am 4. April 1986

Influence of XCH_2 and X_2CH Rests upon Equilibrium Compositions Among Monosubstituted Bullvalenes and Cycloheptatrienes

Cycloheptatrienylmethyl methyl ethers (**5**) and cycloheptatriene-carboxaldehyde dimethyl acetals (**7**) were equilibrated at 160–180°C (1,5-H shift). While **7** approaches a statistical ("hydrogen-like") distribution of the CHX_2 group, the methoxymethyl group of **5** strongly prefers position 1. In contrast, the NMR spectra of the analogous bullvalenes (**2** and **9**) indicate a nearly statistical distribution of CH_2X , but not of CHX_2 . We conclude that electronic substituent effects on sigmatropic equilibria should not be generalized.

Bei monosubstituierten Bullvalenen unterscheiden wir die vier Positionsisomeren C, O_C, O_B und **B**¹⁾, die durch Cope-Umlagerung leicht ineinander überführbar sind. Im Regelfall werden von den Substituenten olefinische Positionen (O_B, O_C) bevorzugt²⁾. Ausnahmen bilden bislang das Fluoratom und die CH_2X -Gruppe ($X = OH, OCH_3, OAc$). Bei Fluorbullvalen ($R = F$) wird das Gleichgewichtsgemisch durch das **B**-Isomere beherrscht³⁾.

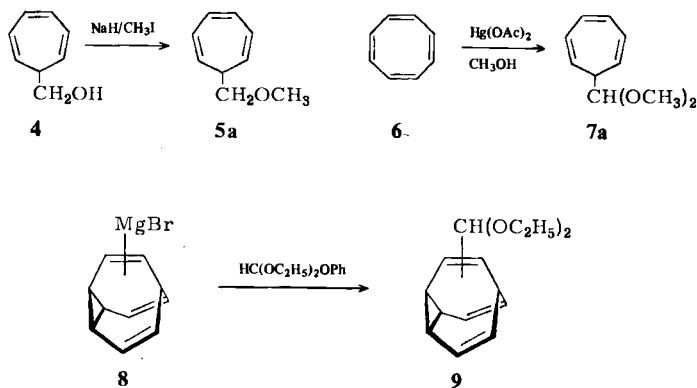


Im Falle der Verbindungen **1–3**⁴⁾ mit CH_2X -Gruppe werden im Tieftemperatur-¹H-NMR-Spektrum olefinische und aliphatische Positionsisomere nachweisbar (Tab. 2). Wir sind daher versucht, diesem Rest bezüglich seiner elektronischen Eigenschaften wasserstoff-ähnliches Verhalten zuzusprechen. Um diese Vermutung zu testen, haben wir das Verhalten von (Cycloheptatrien-7-ylmethyl)methylether (**5a**) bei der thermischen 1,5-H-Verschiebung untersucht. Darüber hinaus bezogen wir Cycloheptatrien-7-carboxaldehyd-dimethylacetal (**7a**) und Bullvalencarboxaldehyd-diethylacetal (**9**) in die Betrachtungen mit ein.

Chem. Ber. **119**, 2889–2894 (1986)© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1986
0009–2940/86/0909–2889 \$ 02.50/0

Darstellung von 5a, 7a und 9

Ether **5a** ist durch Methylierung von Cycloheptatrien-7-methanol (**4**)⁵⁾ zugänglich. Aus Cyclooctatetraen (**6**) bildet sich mit Quecksilber(II)-acetat/Methanol glatt Cycloheptatrien-7-carboxaldehyd-dimethylacetal (**7a**)⁶⁾. Ausgehend von Bullvalenylmagnesiumbromid (**8**)⁷⁾ erhält man mit Orthoameisensäure-diethylester-phenylester⁸⁾ Bullvalencarboxaldehyd-diethylacetal (**9**).



Thermisches Verhalten von 5, 7 und 9

Mehrere Proben von **5a** und **7a** werden in Benzol gelöst und in Ampullen bei verschiedenen Temperaturen behandelt. Unter optimierten Bedingungen (180°C/48 h für **5a**, 160°C/40 h für **7a**) erhält man neben aromatischen und höhermolekularen Anteilen eine Mischung der Positionsisomeren, die der Gleichgewichtseinstellung entspricht. Höhere Reaktionstemperaturen sowie Verlängerung der Reaktionszeit ändern nämlich nicht die Zusammensetzung der Mischung. Sie führen nur zur vermehrten Bildung von Zersetzungsprodukten. Das Isomerengemisch, das die Isomeren **5a**, **5b**, **5c** im Verhältnis 4.5:21:74.5 enthält (Tab. 1), läßt sich durch PGC in (Cycloheptatrien-3-ylmethyl)methylether (**5b**) sowie in ein 17:1-Gemisch von (Cycloheptatrien-1-ylmethyl)methylether (**5c**) und **5a** auftrennen. Das 2-Isomere ist nicht nachweisbar. Reisomerisierung von **5b** sowie dem **5c/5a**-Gemisch führt innerhalb einer geschätzten Fehlergrenze von ca. ±8% zur Gleichgewichtszusammensetzung wie bei **5a** (Tab. 1).

Tab. 1. Isomerenverteilung von 5 und 7 sowie von Methylcycloheptatrien

Substituent	Isomerenverteilung in % ^{a)}			
R				
CH ₂ OCH ₃ , 5	a: 4.5	b: 21	c: 74.5	d: -
CH(OCH ₃) ₂ , 7	a: 15	b: 21	c: 43	d: 21
CH ₃ ⁹⁾	2	24	57	17

^{a)} Mittelwert aus verschiedenen Versuchen.

Nach der Thermolyse von **7a** können durch PGC das 7-Isomere **7a** und das 3-Isomere **7b** einzeln abgetrennt werden. Das 1-Isomere **7c** und das 2-Isomere **7d** fallen dabei als ein 7:3-Gemisch an. Reisomerisierung von **7b** sowie dem **7c/7d**-Gemisch führt wiederum innerhalb der Fehlergrenzen zur gleichen Gleichgewichtszusammensetzung wie bei **7a**. Wir finden ein Verhältnis von **7a**:**7b**:**7c**:**7d** wie 15:21: 43:21. Im Gegensatz zu **5** wird bei **7** das 2-Isomere **7d** nachweisbar.





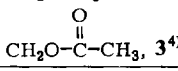
In den Vergleich der Isomerenverteilung von **5** und **7** wird Methylcycloheptatrien⁹⁾ mit einbezogen (Tab. 1).

Es überrascht, daß sich beim Methylether **5** das 2-Isomere **5d** nicht zu erkennen gibt. Höhere Anteile als ca. 10% dieses Isomeren hätten wir nach unserer Meinung insbesondere im ¹H-NMR-Spektrum erkennen müssen, da sich die olefinischen Protonen 1-/6-H, 2-/5-H und 3-/4-H in ihrer chemischen Verschiebung deutlich unterscheiden.

Der Anteil des 7-Isomeren liegt beim Methylcycloheptatrien bei 2% und steigt über 4.5% beim Methylether **5** auf 15% beim Dimethylacetal **7** an. Neben Monodeuteriocycloheptatrien¹⁰⁾ ist **7** das zweite Beispiel monosubstituierter Tropilidene, bei denen eine Gleichgewichtszusammensetzung vorliegt, die der statistischen Verteilung von 14.3:28.6:28.6:28.6 recht nahe kommt.

Der eingangs ausgesprochene Verdacht einer wasserstoffähnlichen elektronischen Eigenschaft der CH₂OCH₃-Gruppe wird durch die thermische 1,5-H-Verschiebung in **5** nicht erhärtet. Diese Eigenschaft scheint vielmehr jetzt der CH(OCH₃)₂-Gruppe in **7** zuzufallen. Wünschenswert erscheint es nunmehr, die Gleichgewichtszusammensetzung beim recht gut zugänglichen Bullvalencarboxaldehyd-diethylacetal (**9**) zu bestimmen. Die Resultate, über die die Tieftemperatur-¹H-NMR-Spektren informieren, finden sich in Tab. 2. Methylbullvalen⁷⁾ wurde in diese tabellarische Übersicht miteinbezogen. Wie ersichtlich bevorzugt die CH₃-Gruppe praktisch ausschließlich olefinische Positionen. Beim CH₂X-Substituenten der Verbindungen **1**–**3** beginnen sich die Konzentrationsunterschiede zwischen den olefinischen (O_B, O_C) und aliphatischen (B, C) Positionsisomeren zu verwischen. Der Anteil der B- und C-Isomeren liegt zwischen 10 und 30%. Bei einer statistischen Verteilung wäre das Verhältnis O_B:O_C:B:C = 30:30:10:30.

Tab. 2. Isomerenverteilung von **1**, **2**, **3**, **9** und Methylbullvalen

Substituent	Isomerenverteilung in %			
				
R	O _B	O _C	B	C
CH ₂ OH, 1 ⁴⁾	85		15	
CH ₂ OCH ₃ , 2 ⁴⁾	65	25	10	
 , 3 ⁴⁾	45	25	30	
CH(OC ₂ H ₅) ₂ , 9	78	15	7	
CH ₃ ⁷⁾	100		–	–

Entgegen der durch das Verhalten von **7** ausgelösten Erwartung zeigt die CH(OC₂H₅)₂-Gruppe bei der Cope-Umlagerung in **9** gegenüber den CH₂X-Substituenten der Verbindungen **1**–**3** verminderte Präferenz für aliphatische Positionen. Nach Modellbetrachtungen

können die Unterschiede bei den sterischen Effekten bei Bullvalenen (oder ethenüberbrückten Homotropilidenen) und Tropilidenen mit gleichem oder sehr ähnlichem Substituenten nur gering sein. Daraus folgern wir, daß ein Vergleich zwischen elektronischen Substituenteneffekten bei unterschiedlichen sigmatropen Reaktionen grundsätzlich nicht statthaft ist.

Der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen/Rhein, und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für großzügige Unterstützung.

Experimenteller Teil

(*Cycloheptatrien-7-ylmethyl*)methylether (**5a**): Zu 6.0 g (49 mmol) Cycloheptatrien-7-methanol (**4**)⁹ in 20 ml trockenem Tetrahydrofuran und 35.4 g (250 mmol) frisch destilliertem CH₃I gibt man bei Raumtemp. unter Rühren und N₂-Schutz in kleinen Portionen 2.25 g (94 mmol) Natriumhydrid und nach 2 h nochmals 7.0 g (50 mmol) CH₃I und 780 mg (30 mmol) Natriumhydrid. Die Mischung wird anschließend 48 h gerührt. Man zersetzt mit 50 ml Methanol, zieht leichter flüchtige Bestandteile im Rotationsverdampfer ab, versetzt den Rückstand mit 80 ml Wasser und extrahiert dreimal mit je 100 ml Ether. Nach Waschen mit 50 ml gesättigter wäbr. NaHCO₃-Lösung und Trocknen über MgSO₄ wird der Etherextrakt eingengt und der Rückstand destilliert. 5.2 g (0.38 mmol, 77%) farbloses flüssiges **5a**, Sdp. 35°C/0.3 Torr. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 6.59 (schmales m, 3-, 4-H), 6.17 (schmales m, 2-, 5-H), 5.21 (4-Liniensignal, 1-, 6-H), 3.69 (d, *J* = 7 Hz, 2 Methylen-H), 3.38 (s, 3 Methyl-H), 1.98 (weiter aufgespaltenes Quintett, 7-H). — UV (*n*-Hexan): λ_{max} (ε) = 257 nm (2900).

C₉H₁₂O (136.2) Ber. C 79.37 H 8.88

Gef. C 79.28 H 8.90 Molmasse 136 (MS)

(*Cycloheptatrien-3-ylmethyl*)- (**5b**) und (*Cycloheptatrien-1-ylmethyl*)methylether (**5c**): Zur Isomerisierung werden unter N₂ jeweils 500 mg des 7-Isomeren **5a** in 2 ml Benzol gelöst und in einer Ampulle 24, 48 und 72 h auf 160 und 180°C erhitzt. Die dunkelbraunen Reaktionsmischungen werden anschließend zur Abtrennung höhermolekularer Nebenprodukte bei 50°C/0.5 Torr destilliert. Wie analytische GC (DEGS 3 m, 100°C) und ¹H-NMR-Spektren zeigen, ist das Gleichgewichtsgemisch (s. Text) bei 180°C/48 h erreicht. Durch PGC (DEGS 6 m, 120°C) gelingt es, **5b** rein abzutrennen. Als Hauptfraktion wird **5c** aufgefangen, das mit wenig **5a** (ca. 3% laut analytischem GC) verunreinigt ist.

Farbloses flüssiges **5b**, Sdp. 45°C (Badtemp.)/0.3 Torr. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 6.57 (d, *J* = 6 Hz, 4-H), 6.16 (schmales m, 2-, 5-H), 5.43 (m, 1-, 6-H), 4.15 (s, 2 Methylen-H), 3.32 (s, 3 Methyl-H), 2.29 (t, *J* = 7 Hz, zwei 7-H). — UV (*n*-Hexan): λ_{max} (ε) = 260 nm (2800).

C₉H₁₂O (136.2) Ber. C 79.37 H 8.88

Gef. C 79.21 H 8.73 Molmasse 136 (MS)

Farbloses flüssiges **5c**, Sdp. 45°C (Badtemp.)/0.3 Torr. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 6.55 (m, 3-, 4-H), 6.10 (m, 2-, 5-H), 5.37 (4-Liniensignal, *J* = 7 und 9 Hz, 6-H), 3.99 (s, 2 Methylen-H), 3.31 (s, 3 Methyl-H), 2.36 (d, *J* = 7 Hz, zwei 7-H). — Weitere Angaben zu **5c** s. Lit.¹¹.

Thermolyse von 5b und 5c: Die abgetrennten Fraktionen **5b** und **5c**, letztere mit wenig **5a** verunreinigt, werden erneut unter den für **5a** beschriebenen Bedingungen thermolysiert. Neben beträchtlichen Polymeranteilen erhält man nach dem analytischen GC Isomerenmische, deren Zusammensetzung innerhalb der Fehlergrenzen (s. Text) mit dem Gleichgewichtsgemisch ausgehend von **5a** übereinstimmt.

*Thermolyse von Cycloheptatrien-7-carboxaldehyd-dimethylacetal (7a)*⁶⁾: ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃) von **7a**: δ = 6.61 (schmales m, 3-, 4-H), 6.19 (schmales m, 2-, 5-H), 5.21 (4-Liniensignal, 1-, 6-H), 4.63 (d, *J* = 8 Hz, 1 Methin-H), 3.35 (s, 6 Methyl-H), 2.02 (weiter aufgespaltenes Quartett, 7-H). – 500 mg **7a** in 2 ml Benzol werden in Ampullen unter Stickstoff 40 und 60 h auf 160 und 180°C erhitzt. Wie analytische GC (DEGS 3 m, 110°C) und ¹H-NMR-Spektren der destillierten Reaktionsmischungen zeigen (Sdp. 70°C (Badtemp.)/3 Torr), hat sich das Gleichgewicht (s. Text) bei 160°C und 40 h eingestellt. Durch PGC (OV 210, 40–70°C) können **7a** und **7b** als reine Substanzen abgetrennt werden. Auf Grund geringer Unterschiede in den R_f-Werten fallen **7c** und **7d** als 7:3-Gemisch an.

Farbloses flüssiges *Cycloheptatrien-3-carboxaldehyd-dimethylacetal (7b)*: Sdp. 70°C (Badtemp.)/3 Torr. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 6.71 (d, *J* = 6 Hz, 4-H), 6.20 (schmales m, 2-, 5-H), 5.45 (schmales m, 1-, 6-H), 4.91 (s, 1 Methin-H), 3.32 (s, 6 Methyl-H), 2.26 (t, *J* = 7 Hz, zwei 7-H). – UV (*n*-Hexan): λ_{max} (ε) = 264 nm (4100).

C₁₀H₁₄O₂ (166.2) Ber. C 72.26 H 8.49

Gef. C 72.13 H 8.50 Molmasse 166 (MS)

Farbloses flüssiges 7:3-Gemisch von *Cycloheptatrien-1- (7c)* und *Cycloheptatrien-2-carboxaldehyd-dimethylacetal (7d)*: Sdp. 70°C (Badtemp.)/3 Torr. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 6.66 (d, *J* = 4 Hz, 0.3H: 3-H von **7d**), 6.55 (zwei überlappende d, *J* je 4 Hz, 0.3H: 4-H von **7d**, 1.4H: 3-, 4-H von **7c**), 6.24 (d, *J* = 4 Hz, 0.7H: 2-H von **7c**), 6.15 und 6.14 (je ein dd, *J* je 4 und 9 Hz, 0.3H: 5-H von **7d**, 0.7H: 5-H von **7c**), 5.48 (4-Liniensignal, *J* = 7 und 9 Hz, 0.3H: 6-H von **7d**), 5.38 (4-Liniensignal, *J* = 7 und 9 Hz, 0.7H: 6-H von **7c**), 4.78 (s, 0.3H: Methin-H von **7d**), 4.72 (s, 0.7H: Methin-H von **7c**), 3.29 (s, 4.2H: Methyl-H von **7c**), 3.24 (s, 1.8H: Methyl-H von **7d**), 2.35 (d, *J* = 7 Hz, 1.4H: zwei 7-H von **7c**), 2.26 (t, *J* = 7 Hz, 0.6H: zwei 7-H von **7d**). – Kein UV, da Gemisch.

C₁₀H₁₄O₂ (166.2) Ber. C 72.26 H 8.49

Gef. C 72.06 H 8.40 Molmasse 166 (MS)

Thermolyse von 7b und 7c/7d: Die abgetrennten Fraktionen **7b** und **7c/7d** werden 40 h bei 160°C thermolysiert. Neben hohen Aromaten- und Polymeranteilen liefert – nach dem analytischen GC – **7b** ein 14.3:22.4:42.8:20.4-Gemisch, **7c/7d** ein 14.1:21.2:44.4:20.2-Gemisch von **7a**:**7b**:**7c**:**7d**.

Bullvalencarboxaldehyd-diethylacetal (9): Zu 1.05 g (5.00 mmol) Brombullvalen⁷⁾ und 1.0 g Magnesium-Späne kondensiert man 960 mg (5.00 mmol) über P₂O₅ getrocknetes 1,2-Dibromethan und 20 ml über LiAlH₄ destilliertes Tetrahydrofuran. Das Reaktionsgemisch wird unter Stickstoff langsam auf 40°C erwärmt. Es setzt eine heftige Reaktion ein, das Gemisch färbt sich rötlich. Nach 30 min wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Feststoff ca. 2 h bei 40°C/0.01 Torr getrocknet. Man kondensiert erneut 20 ml Tetrahydrofuran ein und gibt bei Raumtemp. mit einer Spritze langsam 1.5 ml (7.5 mmol) Orthoameisensäure-diethylester-phenylester⁸⁾ zu. Nach 15 h wird 30 min auf 50°C erwärmt. Man zersetzt mit 20 ml gesättigter NH₄Cl-Lösung, extrahiert dreimal mit je 50 ml Ether, wäscht die organische Phase zuerst mit Na₂CO₃-Lösung, danach mit Wasser und trocknet über Na₂SO₄. Das nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende gelbbraune Öl wird in einer Kurzwegapparatur fraktionierend destilliert. Laut den ¹H-NMR-Spektren enthält die erste Fraktion, 650 mg, Sdp. 50–80°C (Badtemp.)/0.01 Torr, neben Spuren von **9** Bullvalen und Orthoester. Als zweite Fraktion fallen 495 mg (2.1 mmol, 42%) farbloses **9** an, Sdp. 90–100°C (Badtemp.)/0.01 Torr. – ¹H-NMR (90 MHz, [D₆]DMSO, 100°C): δ = 4.62 (s, 1 Acetal-H), 4.28 (s, 9 Bullvalen-H), 3.58 (sym. m, 4 Methylen-H), 1.26 (t, *J* = 7.0 Hz, 6 Methyl-H). – (CDCl₃, –40°C): δ = 5.87 (m, 5.08 olefin. H), 4.69, 4.59, 4.49, 4.28 (je ein

s, Intensitätsverhältnis 15:5:78:2, 1 H, Acetal-H von **O_C**-, **C(B)**-, **O_B**- und **B(C)**-Isomeren), 3.51 (sym. m, 4 Methylen-H), 2.28–2.62 (br. m, 3.92 aliph. Bullvalen-H), 1.22 (t, *J* = 7.0 Hz, 6 Methyl-H). – UV (Ether): λ_{sh} (ϵ) = 218 nm (4500).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (232.3) Ber. C 77.58 H 8.62 O 13.79

Gef. C 77.58 H 8.44 O 13.83 Molmasse 232 (MS)

CAS-Registry-Nummern

4: 25346-50-3 / **5a**: 102535-83-1 / **5b**: 102535-84-2 / **5c**: 102535-85-3 / **7a**: 36639-40-4 / **7b**: 102535-86-4 / **7c**: 102535-87-5 / **7d**: 102535-88-6 / **8**: 27576-96-1 / **9**: 102505-88-4 / HC-(OC₂H₅)₂OPh: 14444-77-0

- ¹⁾ **C**: Substituent am Cyclopropanring, **B**: am Brückenkopf, **O_B**: olefinisch benachbart zum Brückenkopf, **O_C**: olefinisch benachbart dem Cyclopropanring.
- ²⁾ K. Sarma, W. Witt und G. Schröder, Chem. Ber. **119**, 2339 (1986), dort weitere Literaturhinweise.
- ³⁾ J. F. M. Oth, R. Merényi, H. Röttele und G. Schröder, Tetrahedron Lett. **1968**, 3941.
- ⁴⁾ G. Schröder, H. Focke und J. F. M. Oth, Tetrahedron Lett. **1975**, 2403; H. Focke, Dissertation, Universität Karlsruhe 1976.
- ⁵⁾ W. von E. Doering und D. W. Wiley, Tetrahedron **11**, 183 (1960); R. C. Kerber und D. J. Ehnholt, J. Am. Chem. Soc. **95**, 2927 (1973).
- ⁶⁾ A. C. Cope, N. A. Nelson und D. S. Smith, J. Am. Chem. Soc. **76**, 1100 (1954).
- ⁷⁾ J. F. M. Oth, E. Machens, H. Röttele und G. Schröder, Liebigs Ann. Chem. **745**, 112 (1971).
- ⁸⁾ H. Stetter und E. Reske, Chem. Ber. **103**, 643 (1970).
- ⁹⁾ A. P. ter Borg, E. Razenberg und H. Kloosterziel, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **84**, 1230 (1965).
- ¹⁰⁾ A. P. ter Borg, H. Kloosterziel und N. van Meurs, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **82**, 717 (1963).
- ¹¹⁾ T. Asao, S. Kuroda und K. Kato, Chem. Lett. **1978**, 41.

[75/86]