

7- und 8-Ringverbindungen. V¹⁾

Exo/endo-Doppelbindungsisomerisierungen an Siebenringverbindungen

Von R. BORSDORF und B. OLESCH

Inhaltsübersicht

Durch Isomerisierung wird das Gleichgewicht zwischen einigen 1-Alkyl-cyclohepten-(1) und den entsprechenden Alkyliden-cycloheptanen bestimmt. Im Gegensatz zu den Sechsringverbindungen ist am Siebenring ein beträchtlicher Anteil exo-Verbindung (1–30% je nach Alkylrest) im Gleichgewicht vorhanden.

Während exo/endo-Doppelbindungsisomerisierungen an Fünf- und Sechsringverbindungen im Zusammenhang mit der BROWN-BREWSTER-SHECHTER-Regel²⁾ mehrfach untersucht worden sind, liegen über analoge Arbeiten an Siebenringverbindungen nur vereinzelt Angaben in der Literatur vor. TURNER³⁾ bestimmte neben den Hydrierwärmern anderer Methylen-cycloalkane und 1-Methyl-cycloalkene-(1) auch die von Methylen-cycloheptan und 1-Methyl-cyclohepten-(1) und COPE⁴⁾ untersuchte das Isomerisierungsgleichgewicht zwischen diesen Verbindungen. COPE stellte dabei fest, daß von den bearbeiteten Methylen-cycloalkan/1-Methyl-cycloalkan-(1)-Gleichgewichten der Ringgröße C₅–C₁₀ das Maximum der exocyclischen Doppelbindungsanordnung beim Siebenring zu finden ist. Während bei allen anderen untersuchten Ringgrößen das exo/endo-Gleichgewicht praktisch vollkommen auf der Seite der endo-Verbindung liegt, sind beim Siebenring 1–2% exo-Isomeres im Gleichgewicht vorhanden.

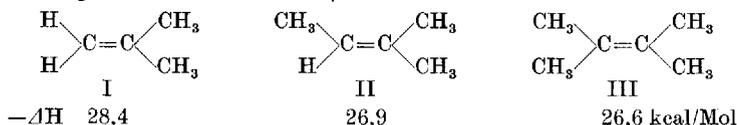
¹⁾ a IV: R. BORSDORF, W. FLAMME, H. KUMPFERT u. M. MÜHLSTÄDT, *Tetrahedron* (im Druck); b III: R. BORSDORF, W. FLAMME, H. KUMPFERT u. M. MÜHLSTÄDT, *J. prakt. Chem.* **35**, 73 (1967); c II: M. MÜHLSTÄDT, R. BORSDORF u. F.-J. STRÜBER, *Tetrahedron Letters* **17**, 1879 (1966); d I: R. BORSDORF, R. HECEKL u. M. MÜHLSTÄDT, *Z. Chem.* **5**, 25 (1965).

²⁾ H. KRAUCH u. W. KUNZ, *Reaktionen der organischen Chemie*, Heidelberg, 1966.

³⁾ R. B. TURNER u. R. H. GARNER, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 1425 (1958).

⁴⁾ A. C. COPE, D. AMBROS, E. CIGANEK, C. T. HOWELL u. Z. JACUBA, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 3153 (1959).

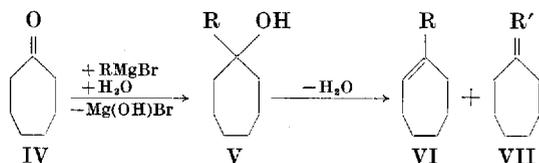
Die vermessenen Gleichgewichte an diesen Verbindungen geben allerdings ein etwas verzerrtes Bild über die Lage des *exo/endo*-Gleichgewichtes am Siebenring. Aus Messungen der Hydrierwärmern von Alkenen^{3) 5)} geht hervor, daß der Energieinhalt von Doppelbindungen in beträchtlichem Maße vom Substitutionstyp (Di-, Tri- oder Tetraalkylsubstitution) abhängt. Die Formeln I—III zeigen, daß eine Methylenverbindung (I) um 1,5 kcal/Mol energiereicher ist als eine trisubstituierte Doppelbindung (II) und diese in ihrem Energieinhalt um 0,3 kcal/Mol über der tetrasubstituierten (III) liegt.



Im Methylen-cycloheptan haben wir eine disubstituierte, im 1-Methyl-cyclohepten-(1) eine trisubstituierte Doppelbindung vorliegen, so daß ein Teil der gemessenen Differenz der Freien Enthalpie ($\Delta G = -2,55 \text{ kcal/Mol}$)⁴⁾ bzw. der Enthalpie ($\Delta H = -2,3 \text{ kcal/Mol}$)³⁾ nicht auf den Energieunterschied der *exo/endo*-Anordnung, sondern auf Stabilisierungseffekte der Doppelbindung durch zunehmende Alkylsubstitution zurückgeht. Die Isomerenpaare Äthyliden-cycloheptan — 1-Äthyl-cyclohepten-(1) und Propyliden-cycloheptan — 1-n-Propyl-cyclohepten-(1) sollten für diese Untersuchungen besser geeignet sein, da in ihnen sowohl in der *exo*- als auch in der *endo*-Form jeweils trialkylsubstituierte Doppelbindungen vorliegen.

Im Zusammenhang mit Arbeiten zur Synthese von *cis*- und *trans*-1-Alkyl-cycloheptan-diolen-(1, 2) stellten wir durch GRIGNARD-Reaktion von Cycloheptanon (IV) die unter V aufgeführten 1-Alkyl-cycloheptanole-(1) dar.

Daraus erhielten wir durch Dehydratisierung mit Jod die entsprechenden Olefingemische VI und VII.



Va, VIa: R: $-\text{CH}_3$, Vb, VIb: R: $-\text{C}_2\text{H}_5$, Vc, VIc: R: $-\text{C}_3\text{H}_7$, Vd, VI d: R: $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$,

VIIa: R': $=\text{CH}_2$, VIIb: R': $=\text{CHCH}_3$, VIIc: R': $=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$, VIId: R': $=\text{C}(\text{CH}_3)_2$

Diese *exo/endo*-Olefingemische konnten gaschromatographisch analysiert werden. Tab. 1 gibt die ermittelte prozentuale Zusammensetzung sowie zum

⁵⁾ J. D. ROBERTS u. M. C. CASERIO, Basic Principles of Organic Chemistry, New York-Amsterdam 1964, S. 174.

Vergleich die nach der gleichen Methode aus den entsprechenden 1-Alkyl-cyclohexanolen-(1) erhaltenen Olefingemische⁶⁾ an. Es zeigt sich, daß bei den Siebenringverbindungen die Ausbeute an exo-Olefin gegenüber dem Sechsring wesentlich erhöht ist.

Tabelle 1

Zusammensetzung der bei der Dehydratisierung von 1-Alkyl-cycloheptanolen-(1) (V) und 1-Alkyl-cyclohexanolen-(1) mit Jod erhaltenen Olefingemische

7-Ring				6-Ring ⁶⁾			
VIa	93,5%	VIIa	6,5%	endo	100%	exo	0%
VIb	57%	VIIb	43%	endo	99%	exo	1%
VIc	72%	VIIc	28%		—		—
VId	65%	VIIId	35%	endo	95%	exo	5%

Da die exo/endo-Zusammensetzung der bei der Dehydratisierung von V erhaltenen Olefingemische sowohl von der Darstellungsmethode⁷⁾⁸⁾ als auch von den Reaktionsbedingungen abhängt, stellten wir durch Isomerisierung die Gleichgewichte zwischen VI und VII ein. Wir gingen dabei von den reinen Alkyliden-cycloheptanen und 1-Alkyl-cycloheptenen-(1) aus. Diese Verbindungen wurden aus den erhaltenen Olefingemischen präparativ gaschromatographisch abgetrennt. Ihre Strukturzuordnung erfolgte durch Kernresonanzspektroskopie. Weiter ist eine Unterscheidung zwischen exo- und endo-Olefin auf Grund des größeren Brechungsindex des exo-Olefins möglich. Die Isomerisierung erfolgte mit p-Toluolsulfonsäure in Eisessig bei 150° innerhalb von 12 Stunden. Das sich einstellende Gleichgewicht zwischen bei-

Tabelle 2

Isomerisierung von Alkyliden-cycloheptanen und 1-Alkyl-cycloheptenen-(1)

Ausgangsprodukt	Isomerisierungsprodukte		$K_{\text{endo/exo}}$
100% VIIa	99% VIa	1% VIIa ³⁾	2,23
100% VIIb	68% VIb	32% VIIb	
100% VIb	70% VIb	30% VIIb	
100% VIIc	79% VIc	21% VIIc	3,88
100% VIc	80% VIc	20% VIIc	
100% VIId	68% VId	32% VIId	2,17
100% VId	69% VId	31% VIId	

⁶⁾ W. A. MOSHER, J. Amer. chem. Soc. **62**, 552 (1940).

⁷⁾ G. GELLI, A. MACCIONI u. M. SECCHI, Ann. Chim. (Rome) **53**, 1379 (1963).

⁸⁾ A. C. COPE u. J. K. HECHT, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1780 (1963).

den Isomeren wurde gaschromatographisch bestimmt. Neben geringen Mengen nicht identifizierter Produkte wurde das in Tab. 2 angegebene Verhältnis der *exo/endo*-Isomeren erhalten.

Von beiden Isomeren ausgehend wurden innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmende Werte erhalten. Es zeigt sich, daß im Gegensatz zu den Sechsringsverbindungen⁹⁾ in der Siebenringreihe auch im Gleichgewicht die *exo*-Verbindung in beträchtlichem Maße vorhanden ist. Während dies bei der Methylenverbindung jedoch nur 1% sind, beträgt der Anteil der Äthylidenverbindung im Gleichgewicht 31%, der der Propylidenverbindung 20,5%. Bei den Isopropyliden/Isopropyl-Verbindungen ist nach den oben angeführten Hydrierwärmern für die verschiedenen Doppelbindungen ein weiterer geringer Anstieg der *exo*-Stabilität zu erwarten. Die erhaltenen Gleichgewichtswerte zeigen jedoch, daß dies nicht der Fall ist. Offensichtlich wirken hier andere Faktoren wie die sterische Wechselwirkung zwischen den Methylgruppen der Isopropylidenanordnung und den benachbarten Ring-Wasserstoffatomen der erwarteten Stabilisierung entgegen, so daß ähnlich wie bei der Äthyliden/Äthyl-Verbindung 31,5% *exo*-Isomeres im Gleichgewicht gefunden werden.

Beschreibung der Versuche

1-Alkyl-cycloheptanole-(1) (V): Zu einer Grignardlösung aus 0,75 Mol Alkylhalogenid und 0,75 Mol Mg-Spänen in 200 ml absolutem Äther werden unter Kühlung 0,5 Mol Cycloheptanon im gleichen Volumen absoluten Äther zugetropft. Anschließend wird 2 Stunden zum Sieden erhitzt, abgekühlt, auf Eis gegossen und mit 50proz. NH₄Cl-Lösung der sich bildende Niederschlag gelöst. Die ätherische Schicht wird abgetrennt und zur Entfernung des unumgesetzten Ketons mit gesättigter Bisulfidlauge einige Stunden gerührt. Anschließend wird die ätherische Lösung mit Bicarbonat neutral gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Äthers wird der Rückstand fraktioniert.

1-Alkyl-cycloheptanole-(1):

	Sdp.	n _D ²⁰	Ausbeute
V a	75°/12 mm	1,4711	90%
V b	83°/10 mm	1,4730	85%
V c	67°/ 2 mm	1,4741	70%
V d	96°/12 mm	1,4736	35%

Alkyliden-cycloheptane (VII)-1-Alkyl-cycloheptene-(1) (VI): Die Alkylcycloheptanole (V) wurden mit etwa 1% Jod versetzt und 1 Stunde auf 150° erhitzt. Das sich abspaltende Wasser wird im Scheidetrichter abgetrennt. Man verdünnt mit Äther (1:1), trocknet über Na₂SO₄, dampft den Äther ab, destilliert den Rückstand über Zinkstaub und erhält in 60–80proz. Ausbeute die entsprechenden Olefingemische (s. Tab. 1).

Gaschromatographische Trennungen: Für die gaschromatographischen Trennungen der erhaltenen Olefingemische wurden verschiedene Säulenfüllungen getestet. Es

⁹⁾ R. A. BENKESER u. J. J. HAZDRA, J. Amer. chem. Soc. 81, 228 (1959).

erwiesen sich Apiezon L, Nitrilsiliconöl und Äthylenglykol-adipinsäurepolyester als geeignet. An allen Phasen besitzt das exo-Isomere die größere Retentionszeit. Zur präparativen Trennung wurden Apiezon L und Nitrilsiliconöl benutzt.

Analytische Trennung: Gerät GCH 18/2 der Fa. W. Giede, Berlin. 2 m Säulenlänge, 15% Apiezon L, 6 l H₂/Std., Wärmeleitfähigkeitszelle.

Präparative Trennung: Gerät Institutseigenbau, 3 m Säulenlänge, 20% Apiezon L, 20 l H₂/Std., Wärmeleitfähigkeitszelle.

Brechung (n_D^{20}) der gaschromatographisch reinen Olefine:

VIa:	1,4590,	VIIa:	1,4611 ⁸⁾ ,
VIb:	1,4629,	VIIb:	1,4700,
VIc:	1,4631,	VIIc:	1,4702,
VId:	1,4629,	VIIId:	1,4789.

Kernresonanzuntersuchungen: Die Spektren wurden mit einem Kernresonanzspektrometer Varian HA 100 in CCl₄ als Lösungsmittel vermessen. Aus der Chemischen Verschiebung der olefinischen Protonen, ihrer Aufspaltung und den dazugehörigen Kopplungskonstanten lassen sich die Isomere eindeutig zuordnen. Diese Werte sind im folgenden angegeben:

VIb:	$\delta = 5,39$ ppm, Triplett, $J = 6,5$ Hz.
VIIb:	$\delta = 5,08$ ppm, Quadruplett, $J = 6,8$ Hz.
VIc:	$\delta = 5,33$ ppm, Triplett, $J = 6,5$ Hz.
VIIc:	$\delta = 4,96$ ppm, Triplett, dessen Komponenten in Quintetts aufgespalten sind, Triplett $J = 7,0$ Hz, Quintett $J = 1,3$ Hz.
VId:	$\delta = 5,42$ ppm, Triplett, $J = 6,5$ Hz.
VIIId:	kein olefinisches Proton.

Herrn Dr. A. ZSCHUNKE vom Physikalischen Institut der Karl-Marx-Universität danken wir für die Aufnahme der Kernresonanzspektren. Herrn Dipl.-Chem. F.-J. STRÜBER sind wir für die Durchführung der gaschromatographischen Trennungen zu Dank verpflichtet. Ganz besonderen Dank schulden wir Herrn Prof. Dr. MÜHLSTÄDT, dem Direktor des Instituts für Organische Chemie, für die Unterstützung, die er dieser Arbeit zuteil werden ließ.

Leipzig, Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. April 1967.