

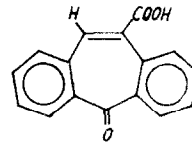
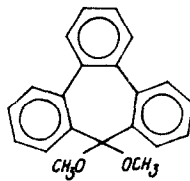
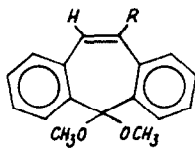
DARSTELLUNG UND INNERMOLEKULARE BEWEGLICHKEIT VON
DI- UND TRIBENZOCYCLOHEPTATRIENON-ACETALEN

Werner Tochtermann, Ursula Walter und Albrecht Mannschreck

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg
(Received 18 August 1964)

Während 4-Brom-dibenzocycloheptatrienon-dimethylacetal (I) (1) und Tribenzocycloheptatrienon-dimethylacetal (II) aus den entsprechenden Ketonen und Dimethylsulfit leicht und in hohen Ausbeuten zugänglich sind, waren Versuche zur analogen präparativen Darstellung von Dibenzocycloheptatrienon-dimethylacetal (III) weniger befriedigend. Dagegen erhielt man III **glatt auf dem** folgenden Weg, der sich allgemein zur Gewinnung von 4-substituierten Dibenzotropon-Derivaten eignet: Aus I und ätherischem n-Butyllithium bildete sich durch Halogen-Metall-Austausch bei -70° offensichtlich 4-Lithium-dibenzocycloheptatrienon-dimethylacetal (IV), das nach der Behandlung mit Wasser III (Schmp. $71-72^{\circ}$) in 78-proz. Reinausbeute lieferte. Die Struktur von III (2) wurde durch die saure Hydrolyse zum Dibenzocycloheptatrienon und durch das PMR-Spektrum bewiesen.

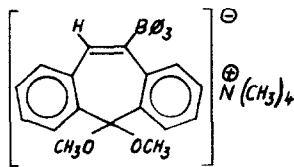
-
- (1) W.Tochtermann, K.Oppenländer und U.Walter, Chem.Ber. 97, 1318, 1329 (1964).
(2) Die Elementaranalysen und IR-Spektren sämtlicher Verbindungen sind mit den angenommenen Strukturen in Einklang.



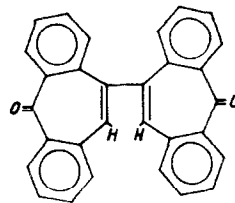
I: R = Br; III: R = H
 IV: R = Li; V: R = COOH

II

VI



VII



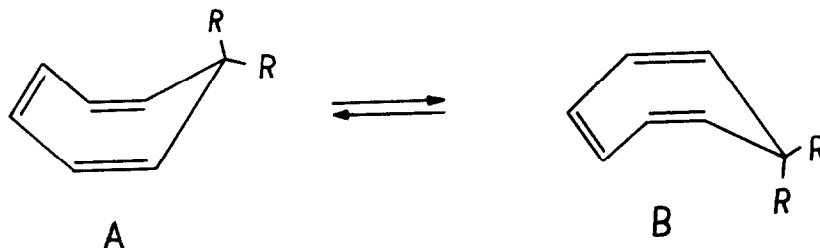
VIII

Die Carboxylierung von IV führte nach vorsichtiger Hydrolyse zunächst zur Acetalsäure V (Schmp. 218-220°), die mit 2n Salzsäure in Tetrahydrofuran in Dibenzocycloheptatrienon-4-carbonsäure (VI; Schmp. 196-198°; 80-proz. Ausb. bez. auf I) überging. Triphenylbor ergab mit IV zu 50 % den at-Komplex (3) VII (Schmp. des in H₂O schwer löslichen Tetramethylammonium-Salzes 282-285°), während aus der Kharasch-Reaktion von IV mit wasserfreiem Nickel(II)-chlorid nach dem Ansäuern das dimere Keton VIII (4) in 35-proz. Ausb. entstand (Schmp. 263-265).

(3) G. Wittig, *Angew. Chem.* 70, 65 (1958).

(4) VIII wurde auch durch UV-Bestrahlung von Dibenzocycloheptatrienon zum Dimeren und dessen Umsetzung mit N-Bromsuccinimid in CCl₄ erhalten, wobei der Vierring geöffnet wird (Mischprobe).

Für das Cycloheptatrien-System wurde durch Arbeiten über Cycloheptatrien (5) selbst und über einige Derivate (6) eine nicht-ebene Boot-Konformation gesichert; die Umklappgeschwindigkeiten ($A \rightleftharpoons B$) ergaben sich dabei aus der Temperaturabhängigkeit der Protonenresonanz-Spektren.



In diesem Zusammenhang ist es von Interesse, daß der durch die Ankondensation von mehreren Benzolkernen bewirkte Verlust des quasiaromatischen Charakters bei benzologen Troponen bzw. Tropylium-Ionen mindestens teilweise auf eine gleichfalls nicht mehr ebene Anordnung bzw. erschwerte Einebnung des Siebenringes zurückgeführt werden kann (7). Somit erschien es lohnend, den Einfluß ankondensierter Benzolkerne auf den Inversionsvorgang bei den Acetalen I, II und III zu untersuchen.

(5) F.A.L.Anet, J.Amer.chem.Soc. 86, 458 (1964).

F.R.Jensen und L.A.Smith, ibid. 86, 956 (1964).

(6) R.E.Davis und A.Tulinsky, Tetrahedron Letters (London) 1962, 839.

K.Conrow, M.E.H.Howden und D.Davis, J.Amer.chem.Soc. 85, 1929 (1963).

(7) M.Stiles und A.J.Libbey, J.org.Chemistry 22, 1243 (1957).
G.Naville, H.Strauss und E.Heilbronner, Helv.chim.Acta 43, 1221 (1960).

Tatsächlich zeigt das Protonenresonanz-Spektrum von I bei 40° für die Methoxylgruppen zwei stark verbreiterte Signale im Intensitätsverhältnis 1:1; beim Erwärmen gehen sie in ein scharfes Singulett über, beim Abkühlen in zwei scharfe Signale. Aus der bei -5° gemessenen Differenz der chemischen Verschiebungen $\Delta\nu$ und der Aufspaltungstemperatur T_a der beiden Signale erhält man (8) die Geschwindigkeitskonstante k des Umlappvorganges ($A \rightleftharpoons B$) bei T_a sowie die Freie Energie der Aktivierung ΔF^\ddagger (s. Tab. I). Das Acetal II zeigt zwei Methoxylresonanzen, die auch bei 180° noch nicht verbreitert sind; hier kann also nur ein unterer Grenzwert für ΔF^\ddagger berechnet werden.

	I	III	II
Lösungsmittel	C_4Cl_6	$CHCl_2-CHCl_2$ (1:1)	C_4Cl_6
$\tau [OCH_3]$	$100^\circ: 6.85$ $-5^\circ: 6.50, 7.22$	$90^\circ: 6.88$ $-5^\circ: 6.50, 7.34$	$180^\circ: 6.6, 7.5$
$\Delta\nu [Hz]$	43	50	54
$T_a [^\circ C]$	45	30	> 180
$k [sec^{-1}]$	95	110	< 120
$\Delta F^\ddagger [kcal/Mol.]$	16	15	> 23

TABELLE I: Meßergebnisse für die Acetale I bis III

(8) J.A.Pople, W.G.Schneider und H.J.Bernstein, "High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance", McGraw Hill Book Co., Inc., New York 1959, S. 218.

A.A.Frost und R.G.Pearson, "Kinetics and Mechanism", J.Wiley and Sons, Inc., New York 1961, S.99.

Die Energiebarrieren von I und III liegen demnach um 9-10 kcal/Mol höher als beim Cycloheptatrien (5). Dies dürfte vermutlich mehr auf eine Versteifung des Siebenringes durch die beiden Benzolkerne als auf den Einfluß der Methoxylgruppen zurückzuführen sein (9). Die Inversion der Tribenzverbindung II erfolgt wesentlich schwerer, da hier die Beweglichkeit durch eine zusätzliche räumliche Behinderung von vier Wasserstoffatomen in Ortho-Stellung zum Siebenring herabgesetzt wird (7). Da ΔF^* bei II bereits größer als 23 kcal/Mol ist, sollte die Möglichkeit bestehen, geeignet substituierte Tribenzocycloheptatrien-Derivate in optische Antipoden bzw. Konformations-Isomere zu zerlegen. Weiterhin interessieren uns noch die zwischen II und III stehenden 2.3;4.5-Dibenzocycloheptatrien-Derivate.

Herrn Prof. Dr. G.Wittig und Herrn Prof. Dr. H.A.Staab danken wir für die großzügige Förderung und für zahlreiche Diskussionen. Der eine von uns (W.T.) schuldet der Deutschen Forschungsgemeinschaft Dank für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

(9) Vgl. P.T.Lansbury und J.F.Bieron, J.Amer.chem.Soc. 86, 2524 (1964). Sie ermittelten für die Inversion des 7.12-Dimethoxy-7.12-dihydropleiadens ΔF^* zu 15.2 kcal/Mol; der Ersatz der beiden Methoxylgruppen gegen Wasserstoff führte zu $\Delta F^* = 13.5$ kcal/Mol.