

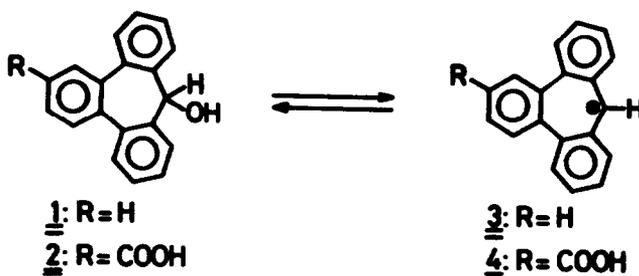
ZUR BILDUNG VON TRIBENZOCYCLOHEPTATRIENYLUM-IONEN AUS TRIBENZOCYCLOHEPTA-
TRIENOLEN

Werner Tochtermann und Karlheinz Stecher

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

(Received in Germany 30 June 1967)

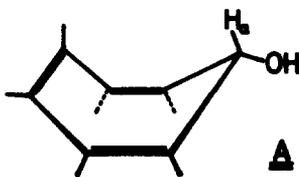
Bei Tribenzocycloheptatrienen ist das Umklappen des in einer nicht-ebenen Bootkonformation vorliegenden Siebenringes außerordentlich erschwert (1). In diesem Zusammenhang interessierte uns, inwieweit sich diese Versteifung derartiger Moleküle auf die Bildung von Tribenzocycloheptatrienylum-Ionen aus den entsprechenden Pseudobasen auswirkt.



So war bereits der für $\underline{3}$ zu -15 abgeschätzte pK_R^0 -Wert von M.Stiles (2) und E.Heilbronner (3) auf eine erschwerte Einebnung zurückgeführt worden.

Im Verlauf unserer Arbeiten über chirale Tribenzocycloheptatriene (1,4) synthetisierten wir die Hydroxy-tribenzocycloheptatrien-carbonsäure $\underline{2}$ (Schmp. 270-272^o, unkorrt.) durch Reduktion der entsprechenden Ketosäure (4) mit NaBH₄ in Äthanol. $\underline{1}$ und $\underline{2}$ scheinen ganz vorwiegend die Konformation $\underline{1}$ einzunehmen, d.h. es liegt im Falle der Carbonsäure hauptsächlich nur eines der beiden möglichen Racemate vor. Man findet nämlich im ¹H-NMR-Spektrum von $\underline{1}$ und $\underline{2}$ jeweils nur ein Signal für das Methinproton ($\underline{1}$: τ_{H_a} = 4.8 in CS₂; $\underline{2}$: τ_{H_a} = 4.8 in

DMSO- d_6), welches sehr wahrscheinlich einem quasi-axialen Wasserstoff H_a am Siebenring zukommt (5).



2 ließ sich in die optischen Antipoden spalten, da aus Aceton bevorzugt das Brucin-Salz der rechtsdrehenden Säure kristallisierte. ((+)-2: $|\alpha|_{436}^{24} = +362^\circ$; (-)-2: $|\alpha|_{436}^{24} = -380^\circ$; $c = 0.025$ in DMSO).

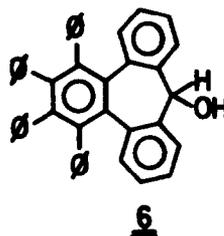
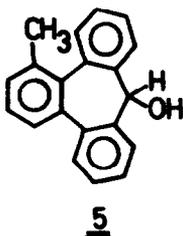
Zur Prüfung der Frage, ob sich die Bildung von 4 aus 2 polarimetrisch verfolgen läßt, untersuchten wir Lösungen von optisch aktivem 2 in Dioxan/Schwefelsäure 10:1 (6), wobei sich jedoch zeigte, daß innerhalb von drei Tagen die spezifische Drehung nur um etwa 10 % abnimmt. Löste man (-)- oder (+)-2 (z.B. $|\alpha|_{436}^{24} = +375^\circ$, $c = 0.0067$ in Aceton) bei Raumtemperatur in konz. Schwefelsäure (6) und goß die resultierende rote Lösung nach nicht zu langer Versuchsdauer auf Eis, so erhielt man selbst dann noch teilweise optisch aktive Säure zurück ($|\alpha|_{436}^{24} = +200^\circ$, $c = 0.0067$ in Aceton; nach 20-min. Stehen in H_2SO_4).

In Einklang damit zeigt das Absorptions-Spektrum von 2 in Schwefelsäure (6) eine charakteristische Zeitabhängigkeit: die Extinktionen der Maxima bei 412 und 525 $m\mu$ nehmen nach erster Ordnung zu ($t_{1/2}$ ca. 25 Minuten bei 24°) und bleiben nach Erreichen des Endwertes ($\lambda_{max} = 412 m\mu$, $\log \epsilon = 4.13$; $\lambda_{max} = 525 m\mu$, $\log \epsilon = 3.57$) über mindestens 15 Stunden konstant (7). Für 1 ergibt sich eine ähnliche Zeitabhängigkeit des Spektrums (8).

Somit ist anzunehmen, daß die Bildung von 4 und wohl auch 3 selbst in Schwefelsäure meßbar langsam erfolgt.

Führt man an einer für die intramolekulare Beweglichkeit derartiger Verbindungen entscheidenden Position (1) noch eine Methylgruppe ein, so gelangt

man zum Carbinol 5 (aus dem entsprechenden Keton (9) und LiAlH_4 :Schmp.131-133°; $^1\text{H-NMR-Spektrum}$:Methinproton bei $\tau = 4.8$, Methylgruppe bei $\tau = 7.65$ in CS_2 ; IR-Spektrum: 730-775/cm und 797/cm (1.2-di- und 1.2.3-tri-substituierte Benzolkerne), 3300/cm (O-H) in KBr), das im Gegensatz zu 1 und 2 in konz. Schwefelsäure keine Halochromie mehr zeigt. Die UV-Spektren von 5 in Dioxan und Schwefelsäure sind sehr ähnlich ($\lambda_{\text{max}} = 244\text{m}\mu$, $\log \epsilon = 4.57$, schwache Schulter bei etwa 275m μ , $\log \epsilon = 4.16$ in Schwefelsäure (6); $\lambda_{\text{max}} = 239\text{m}\mu$, $\log \epsilon = 4.62$, schwache Schulter bei etwa 260m μ , $\log \epsilon = 4.12$ in Dioxan).



Während sich 1 durch 12-stündiges Kochen mit Methanol/Schwefelsäure 10:1 glatt in den entsprechenden Methyläther (1, OCH_3 statt OH) überführen ließ, blieb 5 unter diesen Bedingungen praktisch unverändert; man erhielt das Carbinol 5 in 80-proz. Ausbeute zurück. Ein Dünnschichtchromatogramm des rohen Reaktionsproduktes zeigte, daß der analoge Methyläther (5, OCH_3 statt OH) wenn überhaupt, dann nur in ganz untergeordnetem Maße entstanden war.

Entsprechende Resultate haben wir auch mit den durch Reduktion von Dimethyl- und Tetraphenyl-tribenzocycloheptatrienon (9) zugänglichen Carbinolen (z.B. 6) erhalten.

Somit wird durch die (sich vier Kohlenstoffatome vom Reaktionszentrum entfernt befindenden) Methyl- oder Phenylgruppen in 5 bzw. 6 das Verhalten dieser "Cycloheptatrienole" im Vergleich zu 1 oder 2 stark beeinflusst. Bei den aus 5 oder 6 zu erwartenden "Tribenzotropylium-Ionen" scheint es sich demnach um sehr ungünstige Spezies zu handeln, da die mesomere Stabilisierung solcher

Kationen mit der Einebnung oder zumindest Abflachung des Siebenringes gekoppelt ist.

Weitere Untersuchungen zur intramolekularen Beweglichkeit und chemischen Reaktivität derartiger Siebenringe sind im Gang (10).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Förderung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Fräulein S. Rincke danken wir für die Aufnahme zahlreicher UV-Spektren, Fräulein H. Merkel für geschickte experimentelle Mithilfe.

L I T E R A T U R

1. W. Tochtermann, G. Schnabel und A. Mannschreck, Liebigs Ann. Chem. 705, 000 (1967) und dort zitierte frühere Arbeiten.
2. M. Stiles und A. J. Libbey, J. org. Chemistry 22, 1243 (1957).
3. G. Naville, H. Strauss und E. Heilbronner, Helv. chim. Acta 43, 1221 (1960).
4. W. Tochtermann und C. Franke, Angew. Chem. 79, 319 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 370 (1967).
5. Diese Zuordnung wird dadurch gestützt, daß aus 1 sowohl mit Methanol/Schwefelsäure als auch mit Natriumhydrid und nachfolgender Dimethylsulfat-Zugabe jeweils der gleiche Methyläther (1, OCH₃ statt OH, Schmp. 122-123°, ¹H-NMR-Spektrum: $\tau_{H_a} = 5.25$, $\tau_{OCH_3(e)} = 6.55$ in CS₂) entsteht. Der Vergleich mit Tribenzocycloheptatrienon-dimethylacetal (1) (¹H-NMR-Spektrum: $\tau_{OCH_3(e)} = 6.6$, $\tau_{OCH_3(a)} = 7.5$ in CS₂) legt mit hoher Wahrscheinlichkeit nahe, daß in dem so erhaltenen Methoxy-tribenzocycloheptatrien die OCH₃-Gruppe die quasi-äquatoriale (e) Lage einnimmt.
6. Schwefelsäure der Fa. E. Merck AG., Darmstadt, 95-97 %, p.a.
7. Eine gewisse Zunahme der Extinktion beobachtet man im gleichen Zeitraum auch bei $\lambda_{max} = 300m\mu$, während das Maximum bei 246m μ etwas abnimmt. Isosbestische Punkte bei: 370, 320, 257 und 236m μ . Ob unter diesen Bedingungen teilweise Sulfonierung der Aromaten eintritt, konnte allerdings nicht entschieden werden, da stets in konz. Schwefelsäure gearbeitet werden mußte. Vgl. dazu H. Hart und Th. Sulzberg, J. org. Chemistry 28, 1159 (1963).
8. Die Nichtkonstanz der Absorption der Lösungen von 1 in 92-96 % H₂SO₄ beschrieb bereits M. Stiles; vgl. l.c. (2) und zwar Seite 1246.
9. W. Tochtermann, K. Oppenländer und U. Walter, Chem. Ber. 97, 1329 (1964).
10. Vgl. dazu auch die Arbeiten von B. Eistert und Mitarbeitern, Liebigs Ann. Chem. 665, 55 (1963); Chem. Ber. 99, 1414 (1966), zur Mobilität und zum chemischen Verhalten von cyclischen 1,3-Diketonen.