

Darstellung und Thermolyse eines Tetraphenyltribenzocycloheptatrienyl-chlor-sulfits <sup>1,2)</sup>

Werner Tochtermann und Heinz-Otto Horstmann

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

(Received in Germany 7 February 1969; received in UK for publication 19 February 1969)

Die Erschwerung der Inversion des bootförmigen Siebenringes bei substituierten 9-Hydroxy-9H-tribenzo[a.c.e]cycloheptenen wirkt sich auch auf das reaktive Verhalten dieser Verbindungen aus <sup>1)</sup>. In diesem Zusammenhang interessierte uns die Umsetzung von 9-Hydroxy-1.2.3.4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a.c.e]cyclohepten (1A) mit Thionylchlorid, da hier wegen der erschwerten Ausbildung des zugehörigen Carbonium-Ions ein thermisch relativ beständiges Chlorsulfid dieses "Diarylcarbinols" zu erwarten war <sup>3)</sup>.

1A ist durch Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion von 1.2.3.4-Tetraphenyl-9H-tribenzo[a.c.e]cyclohepten-9-on <sup>4)</sup> in Äther zugänglich [Schmp. 383-384° aus Benzol; IR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>, c < 1 %);  $\nu_{OH}$  bei 3625/cm; <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (DMSO-D<sub>6</sub>): Methinproton bei  $\tau = 4.18$  (d, J=4 Hz), Hydroxylproton bei  $\tau = 3.80$  (d, J=4 Hz) <sup>5)</sup>]. Tatsächlich erhält man durch 22-stdg. Einwirkung von überschüssigem siedendem Thionylchlorid auf 1A nach dem Eindampfen und Umkristallisieren des Rückstandes aus Benzol/Cyclohexan bei 80° unter Stickstoff den farblosen Chlorsulfinsäureester 2A <sup>2)</sup> (Zers.-P. 357-359°, Ausb. 70-80 %), dessen Struktur durch die Elementaranalyse <sup>6)</sup>, das IR-Spektrum (in Nujol:  $\nu_{SO}$  bei 1233/cm, keine OH-Banden) und die Hydrolyse zu 1A gesichert ist. 2A dürfte demnach in der gleichen Konformation wie 1A vorliegen, zumal 1A bei 80° noch keine merkliche Ringinversion eingeht.

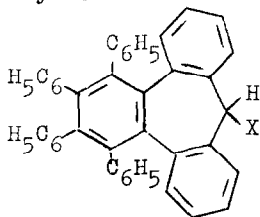
2A kann durch eintägiges Erhitzen in m-Xylol bei 140° zersetzt werden. Durch Umkristallisieren des Thermolysats aus absol. Benzol läßt sich ein Gemisch der konformationsisomeren 9-Chlor-1.2.3.4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a.c.e]cycloheptene 3A und 3B abtrennen.

Chromatographiert man jedoch das Rohprodukt (im IR-Spektrum praktisch keine OH- und SO-Absorptionen) an Aluminiumoxid (Brockmann), so erhält man folgende Verbindungen:

Tetrachlorkohlenstoff eluiert eines der beiden Chloride 3 (wahrscheinlich A) [Schmp. 365-367°; Ausb. 10-15 %; <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (DMSO-D<sub>6</sub>: τ=2.0-3.7 (m))]. 3A läßt sich in Wasser/Dioxan bei 100° nicht hydrolysieren und zeigt somit die für Derivate mit quasiäquatorialem Substituenten X typische Reaktionsträgheit <sup>1</sup>). So kann z.B. auch das Tosylat 4A (Schmp. 277-279° aus Benzol; aus 1A mit n-Butyllithium und nachfolgender Tosylchlorid-Zugabe erhältlich) nach 40-stdg. Erhitzen in Eisessig/Natriumacetat bei 100° praktisch unverändert zurückgewonnen werden.

Die Chloroform-Fractionen enthalten neben etwas 1A das konformationsisomere Carbinol 1B [Schmp. 381-383° aus Benzol; Ausb. 20-30 %; <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (DMSO-D<sub>6</sub>): Methinproton bei τ=4.32 (d, J=4 Hz), Hydroxylproton bei τ=4.48 (d, J=4 Hz) <sup>5</sup>); IR-Spektrum (CCl<sub>4</sub> c < 1 %); ν<sub>OH</sub> bei 3608 und 3584/cm]. Für die angenommene Zuordnung spricht, daß unter gleichen Bedingungen 1B im Vergleich zu 1A das bei höherer Feldstärke erscheinende Hydroxylproton im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum und die bei niederen Wellenzahlen auftretenden OH-Valenzschwingungen zeigt <sup>7</sup>). Diese Unterschiede dürfen darauf zurückzuführen sein, daß in 1B die quasi-axiale Hydroxylgruppe oberhalb der Benzolringe des Tribenzo[a.c.e]cyclohepten-Systems zu liegen kommt. 1A und 1B können in siedendem Xylol acuilibriert werden, wobei 1A im Gleichgewicht überwiegt.

Aus der Isolierung von 1B folgt, daß offensichtlich 3B bei der chromatographischen Aufarbeitung hydrolysiert <sup>8</sup>).



1A: X = OH

3A: X = Cl

5A: X = OCH<sub>3</sub>

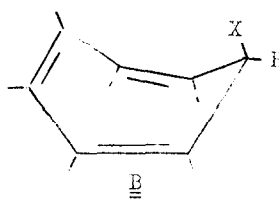
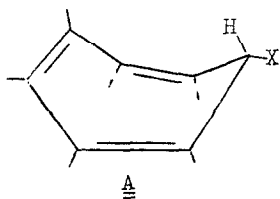
3B: X = Cl

2A: X = OSO<sub>2</sub>Cl  
O

4A: X = OTs

1B: X = OH

5B: X = OCH<sub>3</sub>



Im Gegensatz zu 1A <sup>1)</sup> liefert 1B mit Methanol/Schwefelsäure (10:1, 21 Stdn. bei 65°) einen Methyläther 5 und zwar B (Schmp. 303-306° aus Benzol; <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>): Methinproton bei  $\tau=4.84$ , Methoxylprotonen bei  $\tau=6.52$  <sup>9)</sup>). Das Konformationsisomere 5A [Schmp. 305-307° aus Benzol; <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>): Methinproton bei  $\tau=4.54$ , Methoxylprotonen bei  $\tau=6.20$  <sup>9)</sup>] ist aus 1A mit Natriumhydrid und Dimethylsulfat bei 25° zugänglich. Auch hier liegt im Gleichgewicht 5A  $\rightleftharpoons$  5B (Xylol, 140°) bevorzugt 5A vor.

Nach den bisherigen Ergebnissen erweisen sich somit Verbindungen des Typs A (quasi-äquatoriales X) bei Umsetzungen, die über das entsprechende "Tribenzotropylium-Ion" verlaufen sollten, als außerordentlich reaktionsträge, während die Derivate des Typs B ohne Schwierigkeiten - wahrscheinlich unter Retention (1B  $\rightarrow$  5B, 3B  $\rightarrow$  1B, 3B  $\rightarrow$  5B) - reagieren <sup>10)</sup>.

Möglicherweise sind die beobachteten Unterschiede darauf zurückzuführen, daß in diesem starren System die Voraussetzungen für die Stabilisierung eines Carbonium-Ions durch die  $\pi$ -Elektronen benachbarter Benzolringe bei Ionisation einer quasi-axialen Bindung in B günstiger sind als bei Ionisation einer quasi-äquatorialen Valenz in A. Wie Modellbetrachtungen zeigen, kann ein in die ursprünglich quasi-axiale Bindungsrichtung weisendes Orbital - bei Annahme einer gewissen Abflachung des Siebenringes - mit den  $\pi$ -Elektronen der in Frage kommenden Benzolringe in Wechselwirkung treten. Dieses Problem wird untersucht. <sup>11)</sup>

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Förderung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet. Für die Aufnahme zahlreicher Spektren möchten wir den Herren Professor Dr. G.Köbrich, Dr. J.C.Jochims, Dr. A.Mannschreck, Dr. W.Otting, Dr. C.Wünsche (Heidelberg) sowie Herrn Dr. W.Nägele (Leverkusen) herzlich danken.

#### Literatur

1. Konformativ bedingte Reaktivitätsunterschiede von 9H-Tribenzo[a.c.e]cycloheptenen II.Mitteil., als I.Mitteil. gilt: W.Tochtermann und K.H.Stecher, Tetrahedron Letters (London) 1967, 3847.

2. Nach A.M.Patterson, L.T.Capell und D.F.Walker, The Ring Index, 2<sup>nd</sup> Edit., Amer.chem.Soc. 1960 wäre die Verbindung als Chlorsulfinsäure-(1.2.3.4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a.c.e]cyclohepten-9-yl)-ester zu bezeichnen.
3. Siehe E.S.Gould, Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße, 1964, S. 348.
4. W.Tochtermann, K.Oppenländer und U.Walter, Chem.Ber. 97, 1329 (1964). Bei der Hydrid-Reduktion derartiger Ketone bilden sich offenbar bevorzugt die quasi-äquatorialen Carbinole. Siehe dazu auch Lit. <sup>9)</sup>.
5. Aufgenommen mit dem Varian HA-100. Diese Zuordnung bei 1A und 1B beruht auf der Austauschbarkeit des Hydroxylprotons in DMSO-D<sub>6</sub>/D<sub>2</sub>O bzw. DMSO-D<sub>6</sub>/CD<sub>3</sub>OD. Das Methinproton erscheint dann als Singulett.
6. Neue Verbindungen lieferten befriedigende Elementaranalysen. Für 1A, 1B, 3A und 5B liegen zutreffende Massenspektren vor.
7. H.Musso und S.von Grunelius, Chem.Ber. 92, 3101 (1959); M.Oki, H.Iwamura, T.Onoda und M.Iwamura, Tetrahedron 24, 1905 (1968), dort weitere Literatur.
8. Ebenso tritt im Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel G, Benzol) des Rohpyrolyrats das durch Hydrolyse entstehende 1B auf. Setzt man jedoch das Rohprodukt mit Methanol/Dioxan um, so bildet sich 5B.
9. Siehe dazu auch R.F.Childs und S.Winstein, J.Amer.chem.Soc. 89, 6348 (1967).
10. Bei den Dibenzohomotropyl-acetaten solvolysiert das quasi-äquatoriale Acetat in 80 % wässr. Aceton 100 mal schneller als das quasi-axiale; vgl. Lit. <sup>9)</sup>.
11. Siehe dazu auch U.Schöllkopf, Angew.Chem. 80, 603 (1968); internat.Edit. 7, 588 (1968).