

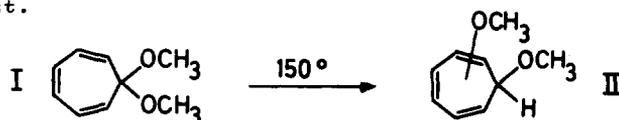
THERMISCHE METHOXYL-VERSCHIEBUNGEN AM 7.7-DIMETHOXY-CYCLOHEPTATRIEN

R.W.Hoffmann, K.R.Eicken, H.J.Luthardt und B.Dittrich

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule, 61 Darmstadt

(Received in Germany 28 July 1969; received in UK for publication 18 August 1969)

Thermische sigmatrope Umlagerungen sind an Cycloheptatrien-Derivaten wiederholt beobachtet worden. Sie verlaufen für die Verschiebung von CN ¹⁾ oder H ²⁾ suprafacial spezifisch "1,5". Hier soll über die Methoxyl-Verschiebung am 7.7-Dimethoxy-cycloheptatrien (I) ³⁾ berichtet werden, die suprafacial auch "1,3" oder "1,7" verlaufen könnte, sofern die wandernde Methoxylgruppe p_y oder p_z Orbitale benützt.



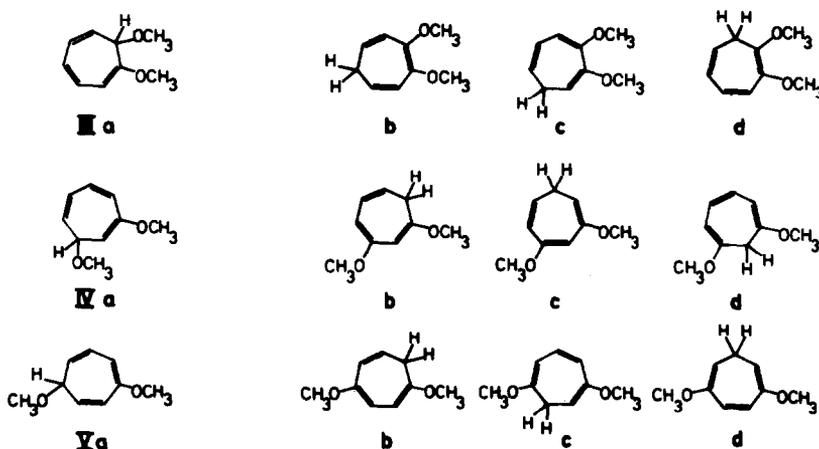
Beim Erhitzen von I auf 150-180° trat eine Isomerisierung zu II ein, wie man massenspektroskopisch feststellen kann, da II im Gegensatz zu I ein intensives M⁺ und M⁺-CH₃ Signal zeigt. Im Einklang damit steht die mit der Isomerisierung einhergehende Verschiebung des UV-Maximums von 255 nach 285 nm, wie dies für Cycloheptatriene mit vinylständiger Methoxylgruppe typisch ist ⁴⁾. Da die gaschromatographische Abtrennung der Umlagerungsprodukte nicht gelang, wurde eine Zuordnung NMR-spektroskopisch anhand von Vergleichsspektren versucht.

Als Umlagerungsprodukte kommen zunächst die 1.2- (IIIa), 1.3- (IVa) und 1.4- (Va) Dimethoxy-tropilidene in Frage. Da sich jedoch jede dieser Verbindungen bei 150° durch 1,5-Wasserstoff-Verschiebungen mit drei weiteren Isomeren ins Gleichgewicht setzt, sind insgesamt zwölf isomere Dimethoxy-cycloheptatriene in Betracht zu ziehen. Zum Vergleich benötigte man somit jeweils das NMR-Spektrum des bei 150° resultierenden Gleichgewichtsgemisches der (a) (b) (c) (d) Isomeren.

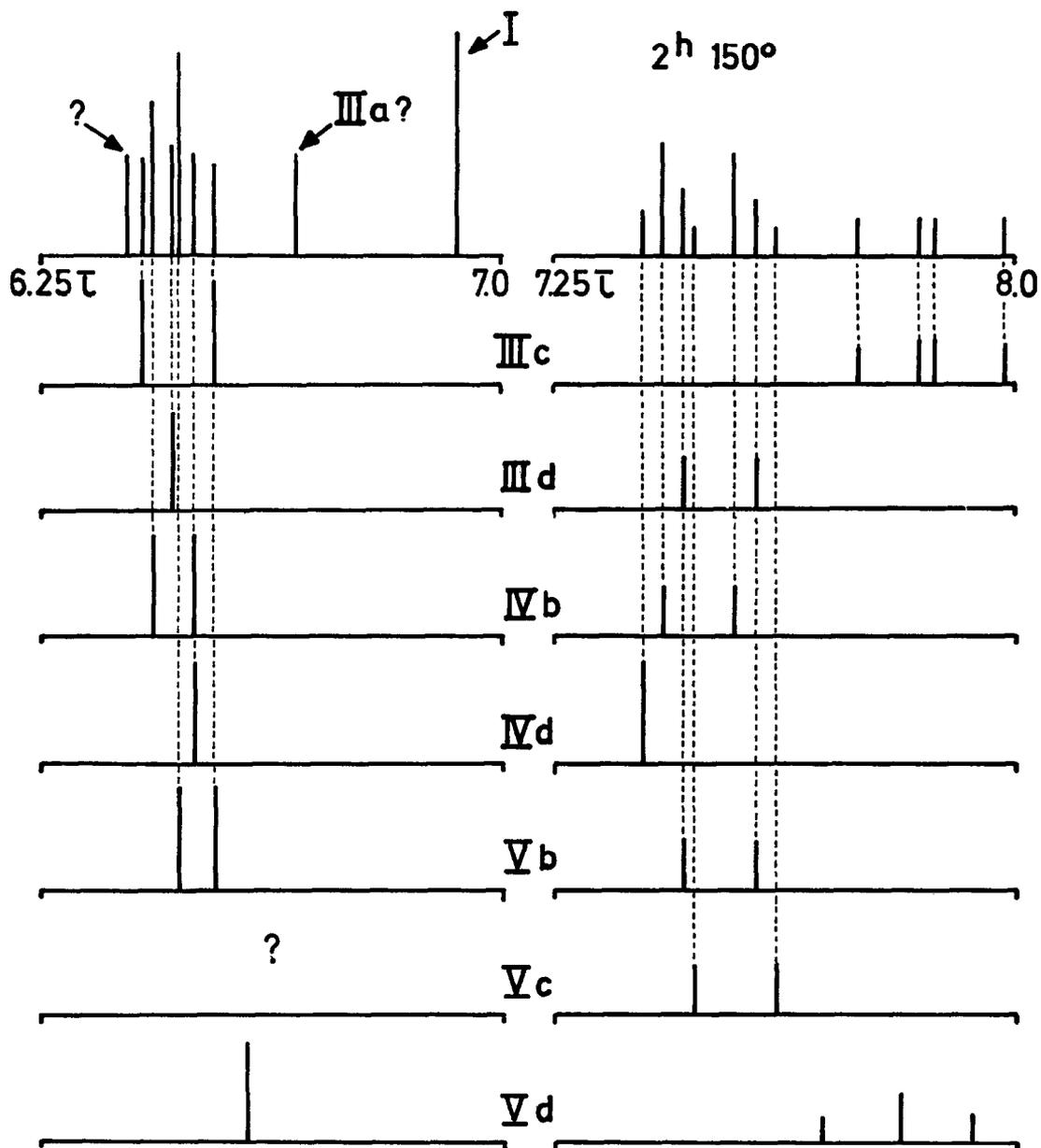
III wurde aus Tropolon-methyl-äther nach Überführung in 1,2-Dimethoxy-tropylium tetrafluorborat durch Reduktion mit Natriumborhydrid gewonnen. Es fiel hauptsächlich als IIIc an, das sich bei zehnstündg. Erhitzen auf 150° weitgehend in IIIId umwandelte ⁴⁾.

Das nach Chapman ⁵⁾ dargestellte Gleichgewichtsgemisch von IV bestand aus IVb und IVd im Verhältnis 1,5:1 ⁴⁾.

Beim Behandeln von Hydrochinon-dimethyl-äther mit Diazomethan/CuCl resultierte eine 2:1 Mischung von Vb und Vd. Durch Erhitzen dieses Gemischs auf 150° bildete sich etwas Vc aus Vb ⁴⁾.



Beim Erwärmen von I in Butadien-Cl₆ auf 50-110° erschienen zunächst neue Singulets bei 6.67 und 6.45 τ , wovon das erstere der Lage nach einer H-C-OCH₃ Gruppe zukommt. Es entsteht also zunächst ein Molekül der (a) Gruppe. Da sich gleichzeitig bei 5.84 τ ein dd J=7 und 1.5 Hz abzeichnete, dürfte es sich dabei um IIIa handeln. Bei 145° bildete sich eine nahezu stationäre Konzentration an IIIa aus, während I nach erster Ordnung ($k = 7.2 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$) verschwand. Daneben tauchten, anfänglich mit vergleichbarer Geschwindigkeit, neue Methoxyl- und Methylen-Signale auf. Dabei erschienen nicht nur die Signale von IIIc und IIIId, sondern deutlich auch die von IVb, wie das NMR-Spektrum einer Probe zeigte, die zwei Stdn. auf 150° erhitzt worden war (s. Abb.). Darüberhinaus ist die Anwesenheit von IVd und von Vc wahrscheinlich. Die Bildung von Vb, dessen Signale mit denen von IIIId überlappen, ist nicht gesichert. Vd ist eindeutig abwesend. Bei längerem Erhitzen dominieren IIIId und IVb ⁶⁾ unter den Produkten ⁷⁾.



Charakteristische Linien der 60 MHz NMR-Spektren (Butadien-Cl₆) von I nach zwei-stdg. Erhitzen auf 150°, sowie von anderen Dimethoxy-cycloheptatrienen.

Da IIIc und IIIId sich bei 150° nicht erkennbar in IV oder V umlagerten, muß deren Bildung entweder direkt von I, oder wahrscheinlicher von IIIa ausgehen, wobei die weitere Methoxyl-Verschiebung mit der 1,5-Wasserstoff-Verschiebung zu IIIc und IIIId konkurriert. Da sich weiterhin keine markante Sequenz in der Bildung von IV und V abzeichnete, ist deren Entstehung am einfachsten über ein Methoxycycloheptatrienyl-Methoxyl-Radikalpaar verständlich. Die erhaltenen Daten erlauben keine Entscheidung darüber, ob die bei überraschend niedriger Temperatur ablaufende ⁸⁾ Umlagerung von I in IIIa ebenfalls über ein Radikalpaar erfolgt, oder ob dieser Umwandlung eine sigmatrope 1,7-Verschiebung zugrunde liegt ⁹⁾.

Diese Untersuchungen wurden dank der Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, durch die Gewährung eines Liebig-Stipendiums des Fonds der Chemischen Industrie an K.R.E. und durch Chemikalienspenden von der SHELL-Chemie GmbH ermöglicht. Diesen Institutionen danken wir herzlich.

Literatur und Anmerkungen

- 1) E.Ciganek, J.Amer.chem.Soc. 89, 1458 (1967).
- 2) G.Büchi und E.M.Burgess, J.Amer.chem.Soc. 84, 3104 (1962); A.P.ter Borg, H.Kloosterziel und Y.L.Westphal, Recueil Trav.chim.Pays-Bas 86, 474 (1967); dort weitere Literatur.
- 3) T.J.Pratt, Ph.D.-Thesis, University of Washington, 1964.
- 4) Zuordnung aufgrund der NMR-Spektren. Wesentliche Daten s. Abb.
- 5) O.L.Chapman und P.Fitton, J.Amer.chem.Soc. 85, 41 (1963).
- 6) Bei der Hydrolyse dieser Probe resultierte etwas 3-Hydroxy-tropon.
- 7) Daneben entstanden 13-20% Benzol. Vgl. R.W.Hoffmann und J.Schneider, Tetrahedron Letters 1967, 4347.
- 8) Diese Umlagerung ließ sich durch Zusatz von HCl nicht beschleunigen.
- 9) T.Fukunaga, persönl. Mitteilung, beobachtete ebenfalls eine thermische 1,7-Alkoxy-Verschiebung am Tropon-äthylen-ketal.