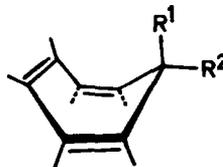
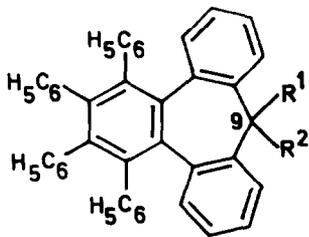


ZUR REAKTIVITÄT DIASTEREOTOPER SUBSTITUENTEN AM KONFORMATIV STARREN TETRA-
PHENYLTRIBENZOCYCLOHEPTATRIEN-SYSTEM ¹⁾

Werner Tochtermann, Heinz-Otto Horstmann, Claus Degel und Dietlinde Kraus
Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Received in Germany 13 October 1970; received in UK for publication 23 October 1970)

Solvolysereaktionen mit konformationsisomeren 1.2.3.4-Tetraphenyl-9H-tribenzo[a.c.e]cycloheptenen, z.B. mit 1A ($R^1=H$; $R^2=Cl$) und 1B ($R^1=Cl$; $R^2=H$), haben gezeigt, daß nur 1B leicht nucleophile Substitutionen mit bevorzugter Konformationserhaltung eingeht. Derivate vom Typ 1A sind dagegen reaktions-träge ²⁾. Daher interessierte uns die Reaktivität diastereotoper Substituenten am tetraedrischen C-Atom-9 dieses starren Systems ²⁾ bei Umsetzungen, die über radikalische oder carbanionische Zwischenstufen ablaufen. Auch hier sollte die bevorzugte Ablösung eines (quasi)-axialen Restes R^1 zu beobachten sein, da eine Senkung des Übergangszustandes der C- R^1 -Spaltung (und möglicherweise auch der resultierenden Zwischenstufe) durch partielle Überlappung eines in die quasi-axiale Richtung weisenden Orbitals am C-9 mit den π -Elektronen der benachbarten Benzolringe erwartet werden kann ²⁾. Wir berichten über den Verlauf der radikalischen Bromierung und des basenkatalysierten H/D-Austausches am 1.2.3.4-Tetraphenyl-9H-tribenzo[a.c.e]cyclohepten 2 ($R^1=R^2=H$) sowie über den Chlor-Lithium-Austausch beim analogen 9.9-Dichlor-Derivat 3 ($R^1=R^2=Cl$).



1A: $R^1=H$, $R^2=Cl$

1B: $R^1=Cl$, $R^2=H$

2 : $R^1=H$, $R^2=H$

3 : $R^1=Cl$, $R^2=Cl$

4B: $R^1=Br$, $R^2=H$

5B: $R^1=OH$, $R^2=H$

6B: $R^1=D$, $R^2=H$

9A: $R^1=Cl$, $R^2=Li$

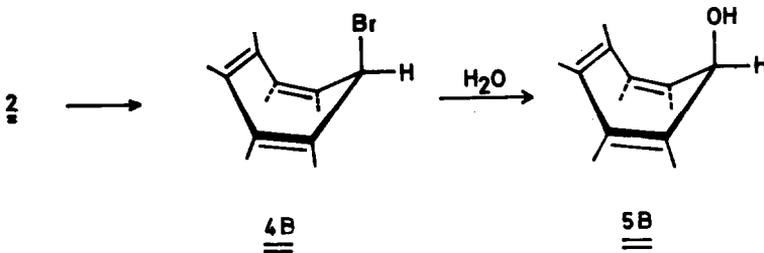
9B: $R^1=Li$, $R^2=Cl$

10A: $R^1=D$, $R^2=Cl$

10B: $R^1=Cl$, $R^2=D$

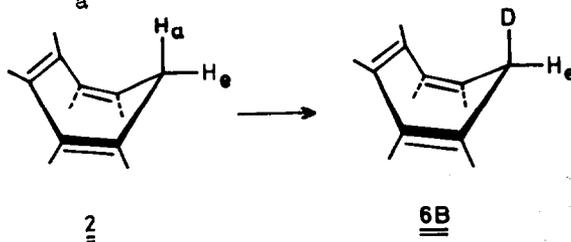
11B: $R^1=OH$, $R^2=D$

1) Bromierung von 2: Nach eintägiger Umsetzung von 2 mit N-Bromsuccinimid ³⁾ (Molverhältnis 1:6, Dibenzoylperoxid als Katalysator) in CCl_4 bei 75° fiel in 65-proz. Reinausb. ein Monobromid 4 an (Schmp. $375\text{--}380^\circ$, Zers., uncorr., aus trockenem Benzol). Da 4 leicht mit Wasser oder verd. Natronlauge in das axiale Carbinol 5B übergeht, dürfte hier das axiale Bromid 4B vorliegen (verseifbarer Bromid-Anteil $\geq 95\%$) ²⁾. Bei einem zweiten Ansatz, der ohne Isolierung von 4B direkt hydrolysiert wurde, erhielt man lediglich 5B neben unumgesetztem 2. Ein reaktionsträges äquatoriales Bromid 4A oder Tetraphenyl-tribenzocycloheptenon als Folgeprodukt eines Dibromids konnten nicht isoliert werden.



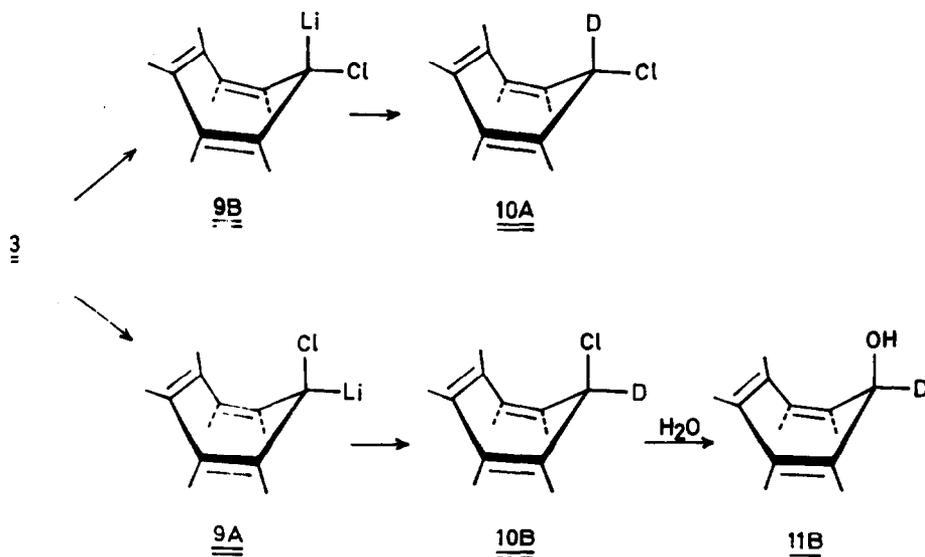
Die NBS-Bromierung von 2 stellt den bislang einfachsten Weg zu konformationsisomeren Tetraphenyl-tribenzocycloheptenen mit axialen Substituenten dar ²⁾.

2) H/D-Austausch an 2: Ließ man sublimiertes Kalium-tert.butanolat ⁴⁾ auf eine Suspension des schwerlöslichen Kohlenwasserstoffes 2 in Dimethylsulfoxid- D_6 einwirken (8 Tage bei 25°), so zeigte ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ⁵⁾ des Reaktionsproduktes, daß das AB-System der Methylengruppe in 2 ($\tau_A=5.84$, $\tau_B=6.32$, $J_{AB}=12.5$ Hz in AsCl_3) weitgehend verschwunden ist und dafür ein verbreitertes Singulett bei $\tau=6.32$ auftritt. Die massenspektroskopische Analyse ⁶⁾ ergab eine 72-proz. Deuterierung von 2. Davon liegt zu 90 % Monodeuterierung, zu 4 % Dideuterierung und zu 5 % Trideuterierung vor. Diese Befunde lassen sich - im Einklang mit Resultaten von P.T.Lansbury et al. ⁷⁾ an einem starren Dihydropleiaden-Derivat - durch Annahme eines selektiven Austausches des axialen Wasserstoffes H_a ^{1,2)} durch Deuterium deuten.



Der ähnliche Anteil an Di- und Trideuterierung spricht dafür, daß die Austauschgeschwindigkeit von H_e in der gleichen Größenordnung liegt wie diejenige der aromatischen Wasserstoffe. Somit kann die Acidität der C- H_e -Bindung mit derjenigen der Brückenkopf-C-H-Bindung im Triptycen verglichen werden ^{4,7,8}).

3) Halogen-Lithium-Austausch-Reaktionen: Versuche zur Darstellung von 9a-Lithium-1.2.3.4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a.c.e]cyclohepten (4B, Li statt Br) aus 4B und petrolätherischem n-Butyllithium (THF, -60°) führten bislang lediglich zu einem 9-n-Butyl-Derivat (4, n-C₄H₉ statt Br; Konformation nicht gesichert), ein Befund, der wahrscheinlich auf die hohe Kupplungstendenz der "Benzhydryllithium-ähnlichen" axialen Lithiumverbindung (4B, Li statt Br) zurückzuführen sein dürfte ⁹). Ließ man dagegen n-Butyllithium auf 9.9-Dichlor-1.2.3.4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a.c.e]cyclohepten (3; aus dem analogen Keton mit PCl₅ in Benzol bei 80° ; 70 %; Schmp. $369-372^\circ$, unkorrr.) in THF/Äther einwirken (1 Stde. bei -100°), so konnte ein Carbenoid ¹⁰) durch Zugabe von Deuteriumoxid nachgewiesen werden. Bei der chromatographischen Aufarbeitung (Al₂O₃, Brockmann) eluierte CCl₄ in 85-90 proz. Gesamtausbeute ein Produktgemisch, dessen Hauptbestandteil laut Massenspektrum ⁶) und Elementaranalyse das "hydrolysebeständige" 9a-Deutero-9e-chlor-1.2.3.4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a.c.e]cyclohepten 10A darstellt ^{1,2}). Das Deuterierungsverhältnis 10A:11A lag bei 9:2 ⁶). Vorwiegendes Nebenprodukt (ca. 20 %) ist 9n-Butyliden-1.2.3.4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a.c.e]-cyclohepten (7) ⁶), das vermutlich über ein 9n-Butyl-9-chlor-Derivat 8 entstanden sein dürfte. Benzol eluierte 3 % Tetraphenyltribenzo-cycloheptenon; die CHCl₃-Fraktionen (Gesamtausbeute 2 %) enthielten laut Massenspektrum ⁶) das undeuterte Carbinol 5 ¹¹) neben höhermolekularen Produkten (m/e > 600). Das aus 9A zu erwartende deuterte Carbinol 11B war innerhalb der Fehlergrenzen ⁶) nicht nachzuweisen; offenbar liegt ganz bevorzugt das Carbenoid 9B mit axialem Lithium vor ¹²). Es erscheint uns auch wenig wahrscheinlich, daß 7 bzw. 8 über 9A gebildet werden, da z.B. Triptycylolithium ¹³) im Gegensatz zu Benzyl- oder Benzhydryllithium ⁹) keine große Neigung zu Kupplungsreaktionen zeigt. Ein möglicher Hinweis auf 9A ist dagegen ein wahrscheinlich in Spuren in der CCl₄-Fraktion vorliegendes 9-n-Butyl-9-deutero-cyclohepten-Derivat (m/e=603) ⁶), welches aus 9A durch Kupplung mit n-Butyllithium ^{10,14}) und anschließende Deuterolyse entstanden sein könnte.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1) Konformativ bedingte Reaktivitätsunterschiede von 9H-Tribenzo [a.c.e.] cycloheptenen, IV. Mittel.; III. Mittel.: Chem. Ber. im Druck.
- 2) W. Tochtermann u. H. O. Horstmann, Tetrahedron Letters 1969, 1163; Autumn Meeting Chemical Society, Southampton 23.-25.9.1969; Abstract A 24; W. Tochtermann, Fortschr. chem. Forschung 15, 378 (1970).
- 3) Übersicht: L. Horner u. E. Winkelmann, Angew. Chem. 71, 349 (1959).
- 4) D. J. Cram, Fundamentals of Carbanion Chemistry, Academic Press 1965, S. 1-46; H. F. Ebel, Die Acidität der CH-Säuren, Georg Thieme Verlag 1969.
- 5) Varian-A60-Gerät mit TMS als innerem Standard.
- 6) Massenspektrometer SM1 der Fa. Varian MAT, Bremen. Bei der Berechnung der Deuterierungsverhältnisse wurde die natürliche Isotopenverteilung ¹²C : ¹³C berücksichtigt.
- 7) P. T. Lansbury, J. F. Bieron u. A. J. Lacher, J. Amer. chem. Soc. 88, 1482 (1966); P. T. Lansbury, Accounts Chem. Res. 2, 210 (1969).
- 8) A. Streitwieser, Jr. u. G. R. Ziegler, J. Amer. chem. Soc. 91, 5081 (1969).
- 9) G. Köbrich u. I. Stöber, Chem. Ber. 103, 2744 (1970); dort frühere Literatur.
- 10) Übersichten: G. Köbrich, Angew. Chem. 79, 15 (1967); W. Kirmse, Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge, Verlag Chemie 1969; D. F. Hoeg, D. I. Lusk und A. L. Crumbliss, J. Amer. chem. Soc. 87, 4147 (1965), haben Diphenylchlormethyl-lithium dargestellt. S. Murahashi u. I. Moritani, Tetrahedron 23, 3631 (1967).
- 11) Konformation und Entstehungsweise von 5 bedürfen noch der Klärung.
- 12) Konfigurationsisomere Carbenoide aus 7.7-Dichlornorcaran haben G. Köbrich u. W. Goyert, Tetrahedron 24, 4327 (1968), nachgewiesen. Wegen der leichten Isomerisierung dieser Carbenoide muß hier die Frage der kinetischen oder thermodynamischen Bevorzugung von 9B gegenüber 9A noch untersucht werden.
- 13) G. Wittig u. W. Tochtermann, Liebigs Ann. Chem. 660, 23 (1962).
- 14) R. Huisgen u. U. Burger, Tetrahedron Letters 1970, 3053.