

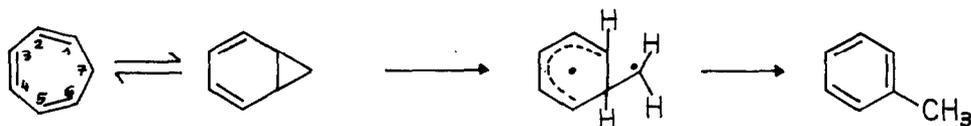
EIN IONISCHER MECHANISMUS DER UMLAGERUNG VON HALOGENCYCLOHEPTATRIENEN IN  
BENZYL-DERIVATE

B. Föhlisch und W. Vodrazka

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart, D-7 Stuttgart

(Received in Germany 15 February 1971; received in UK for publication 22 March 1971)

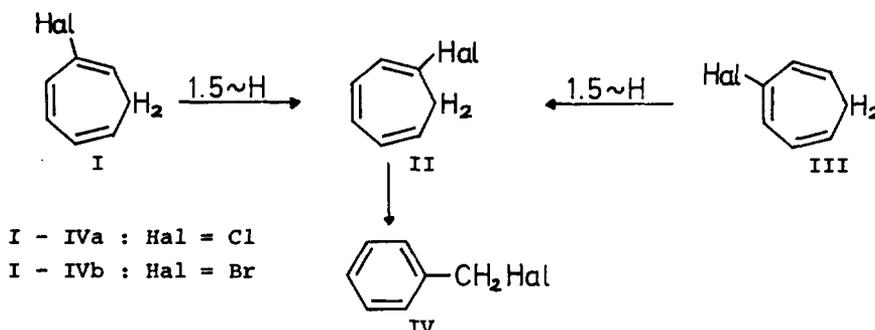
Cycloheptatrien lagert sich oberhalb  $\sim 300^\circ\text{C}$  unter Überwindung einer Aktivierungsschwelle von 51 kcal/Mol in Toluol um. Für diese Aromatisierungsreaktion wird allgemein ein Mechanismus anerkannt, nach welchem das mit dem Cycloheptatrien vermutlich im Gleichgewicht stehende Norcaradien C-C-Spaltung zu einem Biradikal erleidet, welches sich zum Toluol isomerisiert<sup>1)</sup>. Radikalstabilisierende Substi-



tuenten am C-7 setzen die Aktivierungsenergie dieser Reaktion herab<sup>2)</sup>. Ein weiterer Effekt von Elektronenacceptor-Substituenten am C-7, der zu einer Lockerung der C-1-C-7-Bindung führt, wurde kürzlich von R. Hoffmann diskutiert<sup>3)</sup>.

Wir berichten in dieser Mitteilung über einen Fall, bei welchem die Aromatisierung eines Cycloheptatriens nach einem ionischen Mechanismus erfolgt.

Lindsay und Reese<sup>4)</sup> beobachteten, daß beim Erhitzen einer Mischung von 2-Brom- und 3-Brom-cycloheptatrien (Ib + IIIb) auf  $125^\circ$  Benzylbromid entsteht, ohne jedoch eine mechanistische Deutung dieses Befundes zu geben. Wir haben festgestellt, daß die Umlagerung einer Mischung von 1-, 2- und 3-Chlor-cycloheptatrien (Ia - IIIa) zum Benzylchlorid unter denselben Bedingungen wesentlich langsamer verläuft. Wir haben ferner beobachtet, daß sich II viel rascher zum Benzylhalogenid umlagert als I oder III. Offenbar isomerisieren I und III über 1.5-Wasserstoffverschiebungen zu II, das sich zum Benzylhalogenid (IV) umlagert. Dieser



Einfluß des Halogens auf die Geschwindigkeit der Cycloheptatrien-Benzyl-Umlagerung läßt einen ionischen Mechanismus vermuten; dann sollte die Reaktionsgeschwindigkeit stark von der Solvenspolarität abhängen. Wir haben daher die Umlagerung von Halogencycloheptatrienen<sup>5)</sup> in Äthanol/Wasser-Mischungen verschiedener Polarität untersucht, wobei Triäthylamin als Puffer diente. Unter diesen Bedingungen entsteht als Hauptprodukt Benzyläthyläther. Die Reaktion wurde nach der Ampullentechnik durch potentiometrische Titration der bei der Solvolyse entstehenden Halogenidionen mit 0.01 n AgNO<sub>3</sub><sup>7)</sup> bis mindestens 75% Umsatz verfolgt. Die Reaktion verläuft nach pseudoerster Ordnung; die Reaktionsgeschwindigkeit ändert sich nur unwesentlich, wenn die Triäthylamin-Konzentration erhöht wird. Die kinetischen Daten (Tabelle) lassen folgendes erkennen:

- (1) Die Reaktionsgeschwindigkeit wächst mit steigender Solvenspolarität.
- (2) In 80% Äthanol reagiert IIb etwa 100 mal rascher als IIa.
- (3) Die auf 50° extrapolierten RG-Konstanten der Halogencycloheptatriene sind kleiner als die der entsprechenden Benzylhalogenide<sup>8,9)</sup>.
- (4) In 80% Äthanol ist die Arrhenius-Aktivierungsenergie für IIa  $E_a = 29.8$  kcal/Mol ( $\log A = 12.5$ ), für IIb  $E_a = 27.3$  kcal/Mol ( $\log A = 13.9$ ).

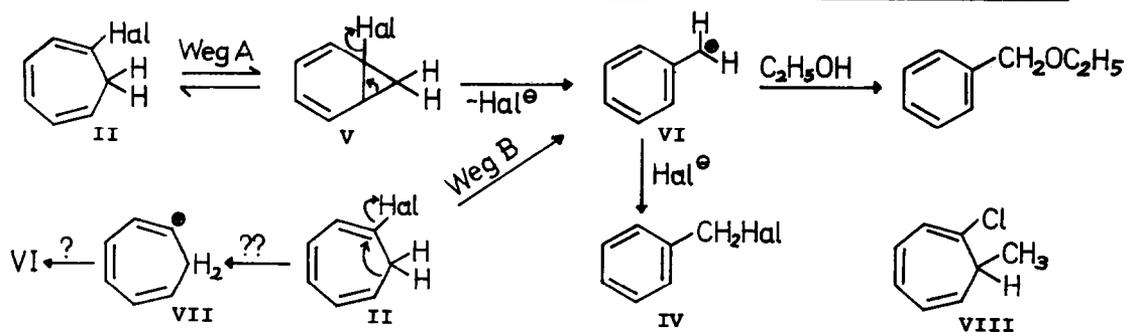
Die Punkte (1) und (2) demonstrieren klar einen ionischen Umlagerungsmechanismus. Punkt (3) zeigt, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Solvolyse nicht die Ionisation primär gebildeten Benzylhalogenids sein kann.

Die Ergebnisse stehen mit folgendem Mechanismus in Einklang: II steht im Gleichgewicht mit dem Norcaradien V; dieses ionisiert zum Benzylkation VI, welches sich durch Einfangen eines Nucleophils (Hal<sup>-</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) stabilisiert. Die Ionisation V→VI könnte, ähnlich einer Cyclopropyl-Allyl-Umlagerung<sup>10)</sup> konzertiert verlaufen.

Tabelle

Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung der Solvolyse von 1-Halogencycloheptatrienen (II) in Äthanol/Wasser-Mischungen.

Cycloheptatrien	% Äthanol	Temperatur	Geschwindigkeitskonstante
	(v/v)	[°C]	k [sec <sup>-1</sup> ]
IIa	100	120	$5.27 \cdot 10^{-6}$
IIa	80	120	$2.28 \cdot 10^{-5}$
IIa	70	120	$4.40 \cdot 10^{-5}$
IIa	80	100	$3.50 \cdot 10^{-6}$
IIa	80	90	$9.79 \cdot 10^{-7}$
IIb	100	80	$6.03 \cdot 10^{-6}$
IIb	80	80	$4.09 \cdot 10^{-5}$
IIb	70	80	$7.90 \cdot 10^{-5}$
IIb	80	100	$3.28 \cdot 10^{-4}$
IIb	80	90	$1.11 \cdot 10^{-4}$
IIa	80	50	$5.75 \cdot 10^{-9}$ (extrapoliert)
Benzylchlorid <sup>8)</sup>	80	50	$2.22 \cdot 10^{-6}$
IIb	80	50	$1.14 \cdot 10^{-6}$ (extrapoliert)
Benzylbromid <sup>9)</sup>	80	50	$5.04 \cdot 10^{-5}$



Eine unmittelbare Ionisierung von II zu VI unter Umgehung der Norcaradien-Stufe (Weg B) kann vorerst nicht ausgeschlossen werden; Experimente zur Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten und Versuche mit weiteren Halogencycloheptatrienen sind im Gange. Ein weiterer Hinweis auf einen ionischen Mechanismus ist die Tatsache, daß die Acetolyse von IIb durch Silberacetat stark beschleunigt

wird; dabei entsteht Benzylacetat. Eine Methylgruppe am C-7 sollte den von V zu VI führenden Übergangszustand stabilisieren. In der Tat verläuft die Solvolyse des 1-Chlor-7-methylcycloheptatriens<sup>6)</sup> (VIII) in 80% Äthanol bei 80°C mit  $k = 4.06 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$  verglichen mit IIa  $1.29 \cdot 10^3$  mal rascher! Dieser Befund schließt auch die primäre Bildung des "Vinylkations" VII als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt aus, da eine Methylgruppe am C-7 die Ionisation II→VII nur wenig beeinflussen sollte. Zudem dürfte ein "gebogenes" Vinylkation des Typs VII sehr energiereich sein<sup>11)</sup>; das strukturell ähnliche Cycloheptenyl-(1)-triflat solvolysiert bei 100° in 50% Äthanol mit  $k = 5.8 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$  nur etwa so rasch wie IIb in 80% Äthanol, obwohl Triflate mindestens  $10^5$  mal rascher reagieren sollten<sup>12)</sup>. In inertem Solventien lagert sich VIII in 1-Phenyl-äthylchlorid um.

Die Unterstützung dieser Arbeit durch Sachmittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft, den Fonds der Chemischen Industrie und durch Chemikalienspenden der Deutschen Shell Chemie sei dankbar vermerkt.

#### ANMERKUNGEN und LITERATUR

- 1) W.G.Woods, *J.org.Chemistry* 23, 110 (1958); K.N.Klump und J.P.Chesick, *J.Amer.chem.Soc.* 85, 130 (1963); K.W.Egger, ebenda 90, 6 (1968).
- 2) E.Ciganek, *J.Amer.chem.Soc.* 89, 1458 (1967); J.A.Berson, D.R.Hartter, H.Klinger und P.W.Grubb, *J.org.Chemistry* 33, 1669 (1968); R.W.Hoffmann und R.Hirsch, *Tetrahedron Letters* 1970, 4819.
- 3) R.Hoffmann, *Tetrahedron Letters* 1970, 2907; H.Günther, ebenda 1970, 5173.
- 4) D.G.Lindsay und C.B.Reese, *Tetrahedron* 21, 1673 (1965).
- 5) Dargestellt aus Chlortropyliumchlorid bzw. Bromtropyliumbromid mit  $\text{LiAlH}_4$ <sup>6)</sup>; aus dem resultierenden Gemisch von I+II+III konnte durch fraktionierte Destillation an einer Spaltrohr-Kolonne (ca. 50 theoret. Böden) II abgetrennt werden.
- 6) B.Föhlisch und E.Haug, *Chem.Ber.* 104 (1971), im Satz.
- 7) C.A.Grob und G.Cseh, *Helv.chim.Acta* 47, 194 (1964).
- 8) S.Winstein, H.Grunwald und H.W.Jones, *J.Amer.chem.Soc.* 73, 2700 (1951).
- 9) M.D.Bentley und M.J.S.Dewar, *J.Amer.chem.Soc.* 92, 3991 (1970).
- 10) P.v.R.Schleyer, T.M.Su, M.Saunders und J.C.Rosenfeld, *J.Amer.chem.Soc.* 91, 5174 (1969) und dort zitierte Literatur.
- 11) R.Sustmann, J.E.Williams, M.J.S.Dewar, L.C.Allen und P.v.R.Schleyer, *J.Amer.chem.Soc.* 91, 5350 (1969).
- 12) M.Hanack, *Accounts Chem.Research* 3, 209 (1970).