

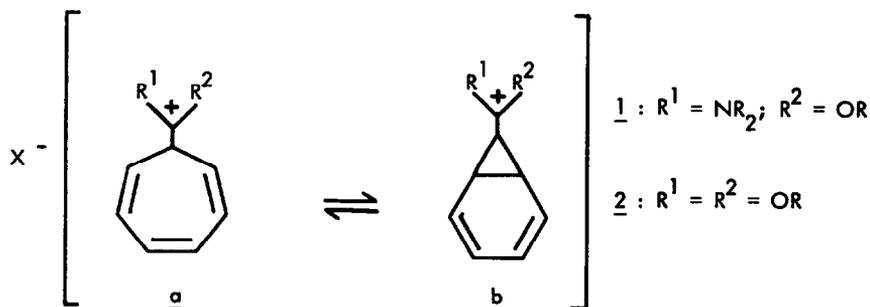
SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN EINES C(7)-MONOSUBSTITUIERTEN NORCARADIENS ¹⁾

J. Daub und W. Betz

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

(Received in Germany 16 June 1972; received in UK for publication 10 July 1972)

Durch Heteroatome stabilisierte Methylokationen sind geeignet für Aussagen über das Wesen der Substituenteneinflüsse bei pericyclischen Reaktionen²⁾. So konnte das Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewicht³⁾ in den Verbindungen 1 spektroskopisch nachgewiesen werden⁴⁾. Durch die erhöhte Elektronenakzeptoreigenschaften des Substituenten in 2 könnte das Gleichgewicht 2a \rightleftharpoons 2b vollständig auf der Seite des Norcaradiens liegen. Aus dem monosubstituierten Norcaradien müssen Aussagen über die stereochemischen Verhältnisse am C(7) gemacht werden können. Versuche, 2 unter Solvolysebedingungen zu isolieren, waren erfolglos⁵⁾.



Wir haben gefunden, daß das Dixoleniumkation 4 aus dem Methallylester 3 durch Protonierung mit Fluorsulfonsture in SO_2 bei -60° darstellbar ist. 3 ($\text{Sdp}_{0.004} = 56-58^\circ$) wird aus Cycloheptatrien-7-carbonsture⁶⁾ synthetisiert. Nach H^1 -NMR ist das Gleichgewicht 4a \rightleftharpoons 4b vollständig zum Norcaradien 4b verschoben. Aussagen der H^1 -NMR Spektren sind in der Tabelle zusammengefaßt.

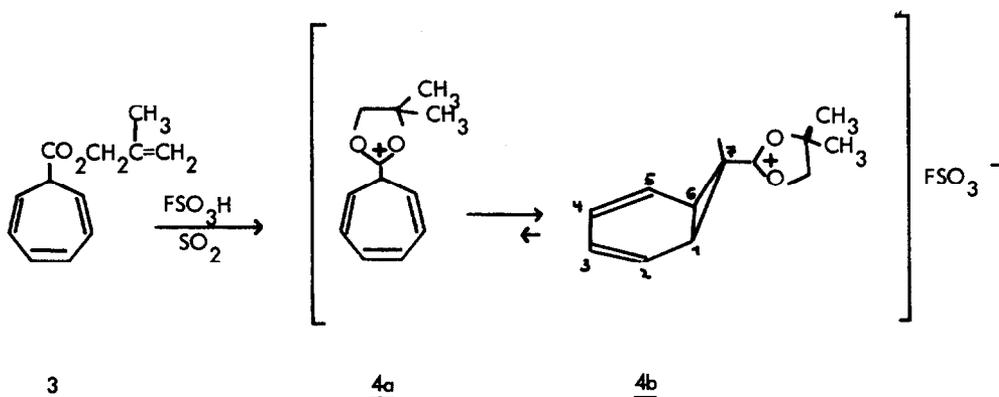
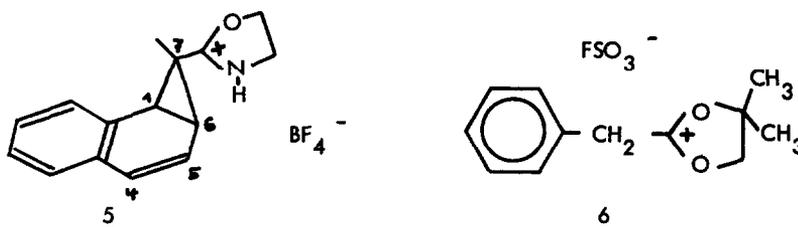


Tabelle: Chemische Verschiebungen (δ -Werte in ppm) von 3, 4 und 5 ^a

	Temp. (°C)	H ⁷	H ^{1,6}	H ^{2,3,4,5}
(<u>3</u>) ^b	ca.30	2.61 (t)	5.45 (q)	6.1 - 6.75 (m)
(<u>4</u>) ^{c,d,e}	-43.5	1.1 (t)	3.63 (m)	6.4 (m)
	-85.0	1.0 (t)	3.48 (m)	6.35 (m)
(<u>5</u>) ^f	ca.30	1.24 (t)	H ⁶ : 3.11 (m)	H ⁴ : 6.71 (d)
			H ¹ : 3.59 (q)	H ⁵ : 6.43 (q)

^a Für sämtliche Verbindungen werden die erforderlichen Integralverhältnisse gefunden. ^b In CDCl₃; $J_{1,7(6,7)} = 5.5$ Hz. ^c In SO₂, CH₂Cl₂ als innerer Standard = 5.30 ppm. ^d -O-CH₂-: 4.88 (s); >C-(CH₃)₂: 1.71 (s). ^e $J_{1,7(6,7)} = 3.5$ Hz. ^f In CD₃CN; $J_{1,7(6,7)} = 3.2$ Hz.

H⁷ und H^{1,6} absorbieren im Dioxolenium-Kation 4b bei deutlich höherem Feld als H⁷ und H^{1,6} im Cycloheptatrienderivat 3. Die chemischen Verschiebungen entsprechen dem fixierten Norcaradien 5 (Schmp. 182°)⁷. Bei Spinentkopplung ($\Delta = -153.5$ Hz) von H⁷ in 4b verliert dieses Proton die Feinaufspaltung. Die Kopplungskonstanten $J_{1,7}$ in 4b und 5 haben nahezu gleiche Werte und entsprechen J_{trans} in Cyclopropanen⁸. Dies bedeutet, daß der Substituent in 4b exoständig ist⁹.



4b ist bis -40°C thermisch stabil. Bei einer Temperatur von -29.9°C lagert sich 4b mit $\tau_{1/2} = 5540 \text{ sec}$ in 6 ($^1\text{H-NMR}$: $\delta_{\text{Phenyl}} = 7.42 \text{ (s)}$; $\delta_{\text{CH}_2-\text{C}} = 4.37 \text{ (s)}$; $\delta_{-\text{CH}_2-\text{O}-} = 5.02 \text{ (s)}$; $\delta_{\text{CH}_3} = 1.74 \text{ (s)}$) um 10 . Diese Strukturisomerisierung verläuft rascher als eine Diels-Alder-Reaktion mit Acetylendicarbonsturedimethylester.

Vergleicht man $1a \rightleftharpoons 1b$ mit $4a \rightleftharpoons 4b$ folgt daraus die Bedeutung der konjugativen Wechselwirkung zwischen Cyclopropan und C(7) Substituenten bei der Gleichgewichtseinstellung. Diese Wechselwirkung wird also bei C(7)-disubstituierten Verbindungen durch andere Beiträge überdeckt^{3d}. Nach Abschätzungen aus den NMR-Spektren ist das Norcaradien 4b um mindestens 6 kcal/Mol thermodynamisch stabiler als Norcaradien-7-carbonstureester.

Herrn Professor Brederick danken wir für die Förderung unserer Arbeiten.

1) Diese Untersuchungen werden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.
Der Deutschen Shell AG danken wir für Sachspenden.

- 2) a) R.B.Woodward u. R.Hoffmann, Angew.Chem. 81, 797 (1969);
Angew.Chem.internat.Edit. 8, 781 (1969);
- b) M.J.S.Dewar, Angew.Chem. 83, 859 (1971); Angew.Chem.internat.Edit. 10, 761 (1971);
- c) R.Hoffmann u. W.-D.Stohrer, J.Amer.chem.Soc. 93, 6941 (1971);
- d) M.J.S.Dewar u. D.H.Lo, ibid. 93, 7201 (1971);
- e) J.C.Barborak, S.Chari u. P.v.R.Schleyer, J.Amer.chem.Soc. 93, 5275 (1971);
- f) A.Steigel, J.Sauer, D.A.Kleier u. G.Binsch, J.Amer.chem.Soc. 94, 2770 (1972)
und dort zitierte Literaturstellen.

- 3) a) Übersicht: G.Maier, Angew.Chem. 79, 446 (1967),
Angew.Chem.internat.Edit. 6, 402 (1967);
b) R.Hoffmann, Tetrahedron Lett. 1970, 2907;
c) H.Günther, ibid. 1970, 5173.
d) G.E.Hall u. J.D.Roberts, J.Amer.chem.Soc. 93, 2203 (1971);
e) E.Ciganek, ibid. 93, 2207 (1971);
f) H.Günther, B.D.Tunggal, M.Regitz, H.Scherer u. T.Keller,
Angew.Chem. 83, 585 (1971); Angew.Chem.internat.Edit. 10, 563 (1971);
und dort zitierte Literatur.
- 4) W.Betz u. J.Daub, Angew.Chem. 83, 289 (1971);
Angew.Chem.internat.Edit. 10, 269 (1971).
- 5) J.Daub u. W.Betz, Angew.Chem. 83, 897 (1971),
Angew.Chem.internat.Edit. 10, 823 (1971).
- 6) W.Betz u. J.Daub, Chem.Ber. 105, 1778 (1972).
- 7) W.Bleicher, unveröffentlicht.
- 8) L.M.Jackman u. S.Sternhell, "Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry", Pergamon Press, 1969, S.286.
- 9) a) Für 2,5,7-Triphenylnorcaradien wurde die Stereochemie am C(7) nicht spezifiziert.
T.Toda, M.Nitta u. T.Mukai, Tetrahedron Letters (London) 4401 (1969).
b) MO-Berechnungen stehen in Übereinstimmung mit dieser stereochemischen Zuordnung.
W.-D.Stohrer u. J.Daub, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 10) Die Strukturisomerisierung von 1 zu entsprechenden Phenylessigstüredderivaten erfolgt bei 112° mit $T_{1/2} \sim 10$ Stdn.