

UNTERSUCHUNGEN ÜBER GESPANNTE CYCLISCHE ACETYLENE, V¹⁾

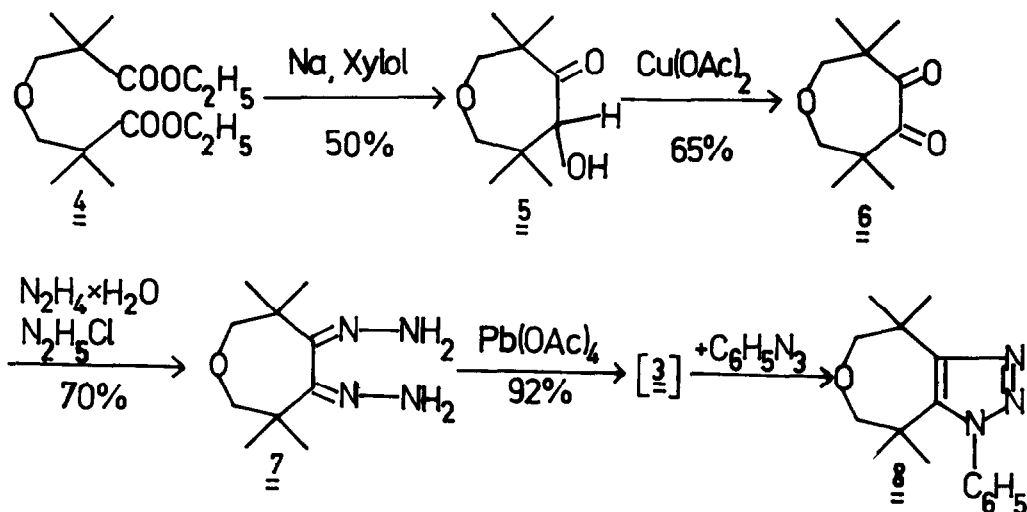
NACHWEIS DES 3,3,6,6-TETRAMETHYL-1-OXACYCLOHEPTINS

Adolf Krebs und Günther Burgdörfer

Organisch-Chemisches Institut der Universität D 69 Heidelberg

(Received in Germany 13 April 1973; received in UK for publication 25 April 1973)

3,3,6,6-Tetramethyl-1-thiacycloheptin (1)^{1,2)} ist wesentlich reaktions-träger als 3,3,7,7-Tetramethylcycloheptin (2)³⁾. Am Beispiel des 3,3,6,6-Tetramethyl-1-oxacycloheptins (3) sollte daher der Einfluß eines anderen Heteroatoms auf die Reaktivität des Cycloheptin-Systems untersucht werden; die Darstellung von 3 wurde ausgehend von 4⁴⁾ auf folgendem Weg versucht:

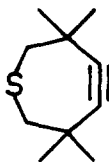


Die Strukturen der Verbindungen 5-8 wurden durch Elementaranalysen und spektroskopische Daten gesichert.

Bei der oxidativen Zersetzung von 7 mit Bleitetraacetat konnte 3 nicht isoliert werden, da es sich als zu instabil erwies. Durch Abfangreaktionen mit Phenylazid zum Triazol 8 wurde aber das Auftreten von 3 bewiesen und seine Lebensdauer (mehrere Stunden bei -63°C in 0,01M Methylenchlorid-Lösung) durch Zugabe von Phenylazid in bestimmten Zeitintervallen ermittelt.

Diese Ergebnisse erlauben folgende Schlüsse:

1. 3 ist erheblich reaktiver als das isolierbare carbocyclische Analoge 2, d.h. mit abnehmender Bindungslänge im Siebenring nimmt die Reaktivität zu; dies beruht wahrscheinlich auf einer zunehmenden Deformation der C-C≡C-Winkel beim Übergang von 1 über 2 nach 3.

1

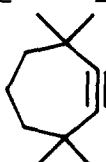
C-S

1.81

isolierbar,

bei 25°C

therm.beständig

2

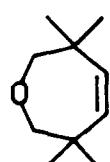
C-C

1.54

isolierbar,

bei 25°C

therm.unbeständig

3

C-O

1.42

nicht isolierbar

Bindungs-
längen [Å]

2. Eine transannulare stabilisierende Wechselwirkung des Sauerstoffs mit der Acetylenbindung spielt im Vergleich zum Einfluß der Bindungslänge keine oder nur eine untergeordnete Rolle.
3. Auch in 3 tragen die vier Methylgruppen in α -Stellung zur Dreifachbindung wesentlich zur Stabilisierung des Moleküls bei; denn 3 ist in Lösung unter vergleichbaren Bedingungen deutlich stabiler als das unsubstituierte Cycloheptin⁵).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1.) IV. Mitteilung: A.Krebs und H.Kimling, Liebigs Ann.Chem. im Druck
- 2.) A.Krebs und H.Kimling, Tetrahedron Lett. 1970, 761
- 3.) A.Krebs und H.Kimling, Angew.Chem. 83, 540 (1971); Angew.Chem. internat. Edit. 10, 509 (1971)
- 4.) J.Zitsman und P.Y.Johnson, Tetrahedron Lett. 1971, 4201
- 5.) G.Wittig und J.Meske-Schüller, Liebigs Ann.Chem. 711, 68 (1968)