

SUBSTITUENTENEFFEKTE IM NORCARADIEN-CYCLOHEPTATRIEN-GLEICHGEWICHT^{*}

F. - G. Klärner

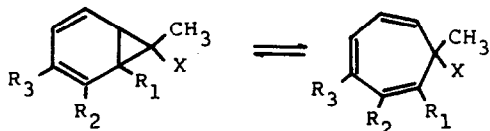
Abteilung für Chemie der Universität

4630 Bochum, Postfach 2148

(Received in Germany 29 October 1973; received in UK for publication 20 November 1973)

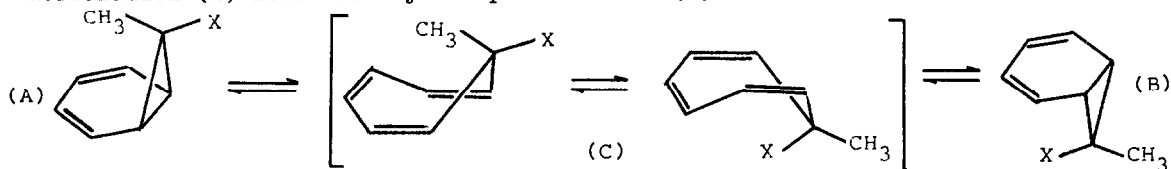
Während beim unsubstituierten Cycloheptatrien der spektroskopische Nachweis von Norcaradien als Gleichgewichtspartner bisher nicht möglich war, konnte bei einer Reihe substituierter Cycloheptatriene insbesondere mit Substituenten in der 7-Position eine schnelle reversible Valenztautomerie mit den korrespondierenden Norcaradien beobachtet werden¹⁾. Nach Voraussagen von R. Hoffmann²⁾ und H. Günther³⁾ soll das Norcaradien (NCD) relativ zum Cycloheptatrien (CHT) durch einen π -Akzeptor als Substituent in der 7-Position stabilisiert und durch einen π -Donator destabilisiert werden.

Wir berichten über die relative Größe des Substituenteneffektes einer Carbonitril-, Carbonsäure- und Carbonsäuremethylesterfunktion in der 7-Stellung sowie eines Methyl-, Brom- und Phenylsubstituenten in 1-, 2-, oder 3-Stellung. Folgende Verbindungen wurden untersucht:



- (1) $R_1=R_2=R_3=H$; $X = CN$
- (2) $R_2=Br$; $R_1=R_3=H$; $X = CN$
- (3) $R_2=Ph$; $R_1=R_3=H$; $X = CN$
- (4) $R_2=CH_3$; $R_1=R_3=H$; $X = CN$
- (5) $R_1=R_2=R_3=H$; $X = COOH$
- (6) $R_1=R_2=R_3=H$; $X = COOCH_3$
- (7) $R_2=Br$; $R_1=R_3=H$; $X = COOCH_3$
- (8) $R_2=CH_3$; $R_1=R_3=H$; $X = COOCH_3$
- (9) $R_3=CH_3$; $R_2=R_3=H$; $X = COOCH_3$
- (10) $R_1=CH_3$; $R_2=R_3=H$; $X = COOCH_3$

Wie die in der Tabelle aufgeführten spektroskopischen Befunde zeigen, sind bei (3) und (4) jeweils beide diastereomere Norcaradiene (A) (endo-7-Methyl) und (B) (exo-7-Methyl) sowie das entsprechende Cycloheptatrien (C) an der Gleichgewichtseinstellung beteiligt. Bei (5) bis (9) ließ sich dagegen jeweils nur das Norcaradien (A) neben der Cycloheptatrienform (C) nachweisen.



Für die stereochemische Analyse von (A), (B) und (C) war das temperaturabhängige Spektrum von (3) besonders aufschlußreich. Unterschiedliche Koaleszenztemperaturen für den Austausch der Protonen von (3A) und (3C) (-75°C) sowie von (3B) und (3C) (-100°C) ermöglichen die Zuordnung der Signale zu (3A), (3B) und (3C). Dabei ist offensichtlich die Cycloheptatrien-Ringinversion⁷⁾ bei -120°C noch eine schnelle Reaktion bezüglich der NMR-Zeitskala. Die stereochemische Zuordnung von (3A) und (3B) basiert auf der chemischen Verschiebung der 7-Methylwasserstoffe. Die Absorption der endo-Methylwasserstoffe erwartet man infolge der magnetischen Anisotropie des Diensystems bei höherem Feld als die der entsprechenden exo-Wasserstoffe. Bei (5A) bis (9A) erlauben wiederum die Methylwasserstoff-Resonanzen einen Rückschluß auf die endo-Position der 7-Methylgruppe. Zusätzlich läßt sich bei (6A) bis (9A) die getroffene Zuordnung durch die Absorption der exo-ständigen Estermethylwasserstoffe erhärten, wenn man den Norcaradien-7,7-dicarbonsäuredimethylester⁸⁾ (11A) (OCH_3 : $\tau_{\text{exo}} = 6.25$; $\tau_{\text{endo}} = 6.50$) zum Vergleich heranzieht. In den Spektren sowohl von (1) als auch (10) läßt sich keine Norcaradienform mehr "ausfrieren", so daß beide Verbindungen als spektroskopisch einheitliche Cycloheptatrienderivate anzusehen sind.

Als Ergebnis kann man für den die Norcaradienform stabilisierenden Substituenteneffekt in der 1-, 2- oder 3-Position folgende Reihe angeben: $1\text{-CH}_3 < \text{H} < 3\text{-CH}_3 < 2\text{-CH}_3 \approx 2\text{-Br} < 2\text{-Ph}$. Überraschend ist der Befund für die Substituenten in der 7-Stellung: $\text{CN} < \text{COOCH}_3 < \text{COOH}$.

Die Reihenfolge der stabilisierenden Wirkung von Nitril- und Methylestergruppe widerspricht scheinbar der Tatsache, daß das Dinitril (12) nur in der Norcara-

Die noch nicht beschriebenen Verbindungen (3), (5), (6) und (7) waren ausgehend von (1) und (2) leicht zugänglich⁴⁾. Umsetzung von (2) mit Kupferdiphenyllithium⁵⁾ ergab (3) (Fp. = 104° C). Alkalische Verseifung von (1) führte zu (5) (Fp. = 84° C) und anschließende Veresterung mit Diazomethan zu (6). (7) (Fp. = 60° C) ließ sich aus (2) in entsprechender Weise darstellen.

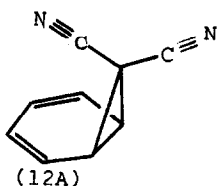
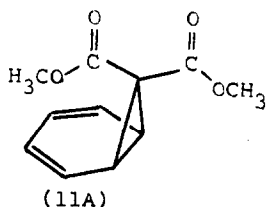
Die Bestimmung der Gleichgewichtslage bei den Derivaten (1) bis (10) war mit Hilfe der Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie möglich.

Tabelle: ¹H-NMR-Daten bei -120° C [60 MHz; CHFC1₂, CDCl₃; TMS]

Verbindung	$\tau_{1.6}$	τ_{7-CH_3}	τ_{O-CH_3}	c	ΔG *)
(3A) **)	7.11	9.13		24 %	+0.14(A=C)
(3B)	7.44	8.20		61 %	+0.43(B=C)
(3C)	4.64	8.20		15 %	
(4A) **)		9.17		4 %	-0.91(A=C)
(4B)	7.7	8.39		16 %	-0.49(B=C)
(4C)	4.71; 5.00	8.18		80 %	
(5A)	7.18	9.30		46 %	-0.05
(5C)	4.45	8.08		54 %	
(6A)	7.30	9.27	6.25	24 %	-0.35
(6C)	4.52	8.24	6.47	76 %	
(7A)	7.13	9.14	6.19	>95 %	+0.91
(7C)		8.30	6.41	<5 %	
(8A)	7.38	9.28	6.24	>95 %	+0.91
(8C)			6.48	<5 %	
(9A)	7.33	9.28	6.20	40 %	-0.12
(9C)	4.50	8.23	6.41	60 %	

*) $\Delta G = G_{\text{CHT}} - G_{\text{NCD}}$ [kcal/mol]; **) 100 MHz-Spektrum⁶⁾

dienform vorliegt⁹⁾, während beim Diester (11) das Gleichgewicht weitgehend zur Cycloheptatrienseite verschoben ist (-139°C : $c_{\text{NCD}} = 30\%$; $c_{\text{OHT}} = 70\%$ ⁸⁾).



Eine Deutung der widersprüchlichen Ergebnisse bietet der unterschiedliche Raumbedarf einer Nitril- und Estergruppe. Im Gegensatz zur linearen

Nitrilgruppe ist eine bisektische Anordnung beider Estergruppen im Norcaradien (11A) sterisch ungünstig, so daß offensichtlich nur die exo-Gruppe die für eine elektronische Wechselwirkung notwendige konformative Voraussetzung erfüllen kann. Die stabilisierende Wirkung der endo-Esterfunktion besitzt etwa die Größe einer Methylgruppe¹⁰⁾ und ist auf sterische und induktive Effekte zurückzuführen.

Das Gleichgewichtsverhältnis der Norcaradiene (3A) und (3B) (24:61) bestätigt frühere Ergebnisse¹¹⁾, daß der Raumbedarf einer Nitrilgruppe geringer ist als der einer Methylgruppe.

L I T E R A T U R

- *) Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.
- 1) Eine Übersicht findet man bei H. Dürr und H. Kober, Chem. Ber. 106, 1565 (1973).
 - 2) R. Hoffmann, Tetrahedron Letters 1970, 2907; R. Hoffmann u. W.-D. Stohrer, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6941 (1971).
 - 3) H. Günther, Tetrahedron Letters 1970, 5173.
 - 4) Synthese der übrigen Verbindungen findet man bei F.-G. Klärner, Angew. Chemie, im Druck.
 - 5) G. M. Whitesides, W. F. Fischer, Jr., J. San Filippo, Jr., R. W. Bashe u. H. O. House, J. Amer. Chem. Soc. 91, 4871 (1969).
 - 6) Herrn Professor Dr. H. Günther und Herrn Dipl.-Chem. R. Wehner danke ich für die Aufnahme der 100 MHz-Spektren.
 - 7) J. B. Lambert, L. J. Durham, P. Leputere u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 87, 3896 (1965).
 - 8) M. Görnitz u. H. Günther, Tetrahedron 25, 4467 (1969).
 - 9) E. Ciganek, J. Amer. Chem. Soc. 87, 652 (1965); H. J. Reich, E. Ciganek u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 92, 5166 (1970).
 - 10) J. C. Barborak, Sarangan Chari u. P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. 93, 5275 (1971).
 - 11) E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal u. G. A. Morrison, Conformational Analysis, J. Wiley + Sons, Inc., 1965, S. 44.