

EINFLUSS VON SUBSTITUENTEN AUF DIE GLEICHGEWICHTSLAGE  
UNSYMMETRISCH SUBSTITUIERTER UND DIE GESCHWINDIGKEIT DER  
VALENZISOMERISIERUNG SYMMETRISCH SUBSTITUIERTER HOMOTROPILIDENE

R. Dyllick-Brenzinger<sup>1</sup> und J.F.M. Oth<sup>\*</sup>  
Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich  
Universitätsstraße 16, CH 8006 Zürich

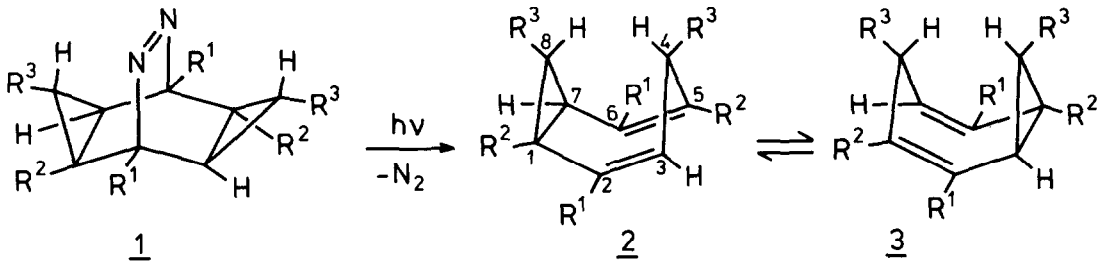
H.D. Fühlhuber<sup>2</sup>, C. Gousetis<sup>3</sup>, T. Troll<sup>4</sup> und J. Sauer<sup>\*</sup>  
Institut für Chemie der Universität Regensburg  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

In der vorstehenden Mitteilung wurde die relativ einfache Synthese einer Reihe spezifisch substituierter Homotropilidene beschrieben<sup>5</sup>. Dabei konnten Homotropilidene mit Methoxycarbonyl- bzw. Cyanfunktion in 2,6-Stellung, monomethylsubstituierte Vertreter, wie die 4- bzw. 8- und 1- bzw. 5-substituierten, und dimethylsubstituierten Homotropilidene, wie die 1,5- und 4,8-Dimethyl-Derivate, gewonnen werden. Auch die Synthese eines 1,7- bzw. 3,5-Diphenyl-Derivates gelang. In allen Fällen befand sich in 2,6-Position entweder eine Methoxycarbonyl- oder Cyanfunktion. Wir berichten in dieser Mitteilung über die aus <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren abgeleiteten Substituenteneinflüsse auf die Gleichgewichtslage unsymmetrisch substituierter Homotropilidene sowie über die Geschwindigkeitsänderungen der Valenzisomerisierung bei Substituentenwechsel, wie sie sich aus DNMR-Messungen ergeben.

Formelschema 1 und 2 geben einen Überblick über die in diesen Studien untersuchten Verbindungen; in der Tab. sind die kinetischen Daten zusammengefaßt. Die temperaturabhängigen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden meist über einen Temperaturbereich von mehr als 100°C gemessen. Die Spektrensimulation erfolgte mit Hilfe des Rechenprogramms LSHKUBO<sup>6</sup>; nähere Angaben sind der Dissertation R. Dyllick-Brenzinger zu entnehmen<sup>1</sup>.

Folgende Effekte lassen sich aus den Daten der Schemata 1 und 2 sowie der Tabelle entnehmen<sup>8</sup>:

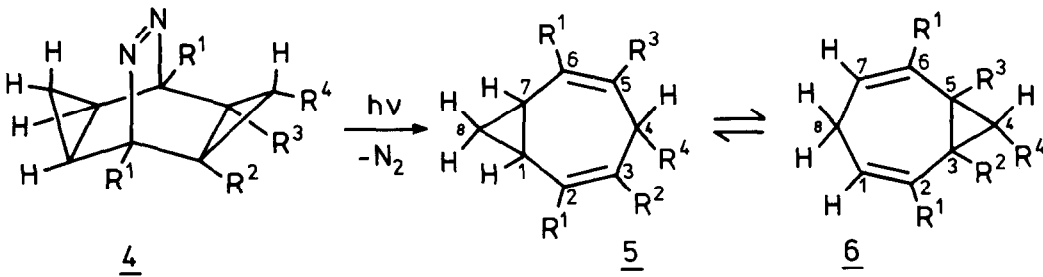
1. Eine unsymmetrische Substitution durch Methylgruppen hat einen unterschiedlichen Einfluß auf die Gleichgewichtslage  $\underline{5} \rightleftharpoons \underline{6}$  der möglichen Valenzisomeren, sofern die Liganden in 2,6-Position geändert werden. Die Einführung einer 1- bzw. 5-Methylgruppe führt beim Ester-Derivat zu einer Bevorzugung des Homotropilidens  $\underline{6a} \approx 85\%$  im Gleichgewichtsgemisch. Dagegen liegt bei der Dicyanverbindung bevorzugt  $\underline{5b}$  im Gleichgewicht vor. Befindet sich dagegen die Methylgruppe in 4-/8-Stellung, so lassen sich im Bereich der Fehlergrenze der NMR-Messungen nur die Valenzisomeren  $\underline{6e}$  bzw.  $\underline{6f}$  nachweisen.
2. Auch bei einer unsymmetrischen Phenylsubstitution in 1,7- bzw. 3,5-Stellung findet man das unter 1. beschriebene Phänomen. Der Diester liegt eindeutig als Homotropiliden  $\underline{6c}$  vor, in dem die Phenylreste am Cyclopropanring stehen. Das Dinitril dagegen bevorzugt das Valenzisomere  $\underline{5d}$ , in dem Cyan- und Phenylrest über die Doppelbindung in Konjugation stehen.



Schema 1: Symmetrisch substituierte Homotropilidene

Schlüssel für Verbindungen 1, 2, 3

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
a	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H
b	CN	H	H
c	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
d	CN	CH <sub>3</sub>	H
e	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
f	CN	H	CH <sub>3</sub>

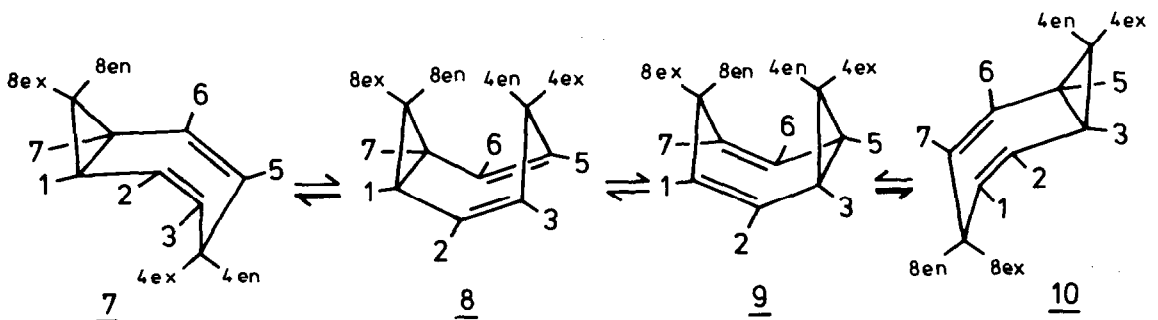


Schema 2: Unsymmetrisch substituierte Homotropilidene

Schlüssel für Verbindungen 4, 5, 6

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	bevorzugt
a	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	<u>6a</u>
b	CN	CH <sub>3</sub>	H	H	<u>5b</u>
c	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	<u>6c</u>
d	CN	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	<u>5d</u>
e	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	<u>6e</u>
f	CN	H	H	CH <sub>3</sub>	<u>6f</u>

Schema 3: Valenzisomerisierungen des Homotropilidens



3. Der unterschiedliche Einfluß von Carbon-säureester- bzw. Nitrilfunktion in 2,6-Position spiegelt sich auch in den Geschwindigkeitsdaten der Valenzisomerisierung wider. Es sei bereits an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß sich die gemessenen Geschwindigkeitsdaten aus zwei gekoppelten Vorgängen zusammensetzen, der Konformationsänderung transoides  $\rightleftharpoons$  cisoides Homotropiliden und der eigentlichen Valenzisomerisierung (s.unten).

Tab.: Geschwindigkeitskonstanten und  $\Delta G^\ddagger$ -Werte für die Valenzisomerisierung verschiedener Homotropilidene in  $d_8$ -Toluol

	$10^3 \cdot k_1 [\text{sec}^{-1}]$ bei 25°C	$\Delta G^\ddagger$ 25°C [kcal/mol]
2e $\rightleftharpoons$ 3e	15 100 000	11,8
2a $\rightleftharpoons$ 3a	384 000	13,9
2c $\rightleftharpoons$ 3c	4,3	20,7
2f $\rightleftharpoons$ 3f	720 000 [1°C]*	12,4 [1°C]
2b $\rightleftharpoons$ 3b	62 300	15,0
2d $\rightleftharpoons$ 3d	1 030	17,4

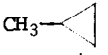
\* in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

2,6-Dicyanhomotropiliden (2b  $\rightleftharpoons$  3b) zeigt kleinere  $k$ - bzw. größere  $\Delta G^\ddagger$ -Werte als der entsprechende Diester (2a  $\rightleftharpoons$  3a). Die Einführung zweier Methylgruppen in den symmetrischen Positionen 4 und 8 führt in beiden Fällen zu einer relativ starken Beschleunigung der Reaktion, was sich wiederum in den  $k$ - und  $\Delta G^\ddagger$ -Werten widerspiegelt (2e  $\rightleftharpoons$  3e bzw. 2f  $\rightleftharpoons$  3f). Dagegen verzögern zwei Methylgruppen in 1,5-Stellung die Reaktion beim Diester 2c  $\rightleftharpoons$  3c extrem stark um einen Faktor von fast 90 000, während dieser verlangsamende Effekt der Methylgruppen beim Dinitril 2d  $\rightleftharpoons$  3d mit einem Faktor von etwa 60 wesentlich kleiner ist.

Beide Effekte, unterschiedliche Gleichgewichtslagen bei Vorliegen unsymmetrischer Homotropilidene sowie die ermittelten Geschwindigkeitsdaten, lassen sich plausibel interpretieren, wenn man annimmt, daß die Reaktionen, wie im Formelschema 3 wiedergegeben, ablaufen. Der eigentlichen Valenzisomerisierung, die aus den cisoiden Konformationen 8  $\rightleftharpoons$  9 abläuft, ist die Konformationsänderung 7  $\rightleftharpoons$  8 bzw. 9  $\rightleftharpoons$  10 vorgeschaltet<sup>7</sup>. Substituenten können somit sowohl Einfluß auf die Lage des Konformationsgleichgewichts transoid  $\rightleftharpoons$  cisoid als auch auf den eigentlichen Valenzisomerisierungsschritt nehmen.

Modellbetrachtungen zeigen, daß Methylgruppen, welche symmetrisch nachbarständig zur Carbonesterfunktion angeordnet sind (1,5-Position) das Konformationsgleichgewicht stark auf die Seite des transoiden Konformeren verschieben; das cisoid Konformere leidet unter starker sterischer Spannung der eclipsed stehenden großen Liganden. Auch eine genaue Analyse der Kopplungskonstanten<sup>1</sup> deutet darauf hin, daß die Einführung von Methylgruppen in 1,5-Position zu einem stärkeren Abknicken des Kohlenstoffs in der 4-(bzw.8-)Position des transoiden Konformeren (z.B. in 7 bzw. 10) und damit zu einer Bevorzugung dieses Konformeren gegenüber dem cisoiden Isomeren führt. Diese sterische Wechselwirkung ist naturgemäß wegen des geringeren Raumanspruchs der Nitrilfunktion beim Dicyanhomotropiliden 2d  $\rightleftharpoons$  3d wesentlich kleiner, d.h. das Konformerengleichgewicht liegt hier stärker auf der Seite des cisoiden, für die Valenzisomerisierung notwendigen Konformeren.

Eine symmetrische 4,8-Substitution durch Methylgruppen beschleunigt die Valenzisomerisierung beim Diester 2e  $\rightleftharpoons$  3e und Dinitril 2f  $\rightleftharpoons$  3f vergleichbar. Möglicherweise ist auch ein Teil dieses Effekts auf sterische Ursachen zurückzuführen. Die Analyse von Molekülmodellen legt nahe, daß die 4,8-ständigen Methylgruppen zu einer Abflachung der transoiden Konformation und möglicherweise zu einer stärkeren Beteiligung des cisoiden Konformeren im Gleichgewicht führen. Ein Teil der beobachteten Geschwindigkeitseffekte läßt sich auch durch den elektronischen Effekt der Methylgruppen erklären<sup>7</sup>.

Die bei unsymmetrischer Substitution der Homotropilidene im Falle der Verbindungen 6a/5b bzw. 6c/5d gefundenen unterschiedlichen Gleichgewichtslagen der strukturisomeren Homotropilidene lassen sich gleichfalls wenigstens zum Teil auf sterische Effekte zurückführen. Die von R. Bicker, H. Kessler, A. Steigel und W.D. Stohrer postulierte Stabilitätsreihe  $\text{CH}_3\text{-C}=\text{C} >$    $\text{CH}_3\text{-C}$  findet sich in Abwesenheit komplizierender sterischer Faktoren bei den von uns untersuchten Dinitrilen sowohl für methyl- als auch für phenyl-substituierte Vertreter erfüllt. Dagegen bevorzugen zur Esterfunktion nachbarständige Methyl- oder Phenylreste die Dreiringposition vor der olefinischen; Modellbetrachtungen lehren, daß für eine Anordnung der Reste am Dreiring in der transoiden Konformation die sterische Spannung geringer ist als bei einer Stellung dieser Substituenten an der olefinischen Doppelbindung. Eine Substitution durch 4,8-ständige Methylgruppen hat dagegen beim Diester-Homotropiliden 6e und dem entsprechenden Dinitril 6f den gleichen Effekt, da komplizierende sterische Faktoren fehlen.

Die in dieser Publikation gebotenen Daten zeigen eindeutig einen sehr starken sterischen Substituenteneinfluß in der Homotropiliden-Serie. Eine ausführliche Diskussion der  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren erfolgt an anderer Stelle.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der BASF Aktiengesellschaft sei für wertvolle Sachbeihilfen bestens gedankt.

#### LITERATUR

- (1) Dissertation R. Dyllick-Brenzinger, ETH Zürich, 1977.
- (2) Dissertation H.D. Fühlhuber, Universität Regensburg, 1977.
- (3) Geplante Dissertation C. Gousetis, Universität Regensburg, 1978.
- (4) Dissertation T. Troll, Universität Regensburg, 1971.
- (5) H.D. Fühlhuber, C. Gousetis, T. Troll und J. Sauer, Tetrahedron Letters **1978**, vorstehende Mitteilung.
- (6) P.W. Anderson, J.phys.Soc.Japan **9**, 316 [1954]; R. Kubo und K. Tonita ebenda **9**, 888 [1954]; R.A. Sack, Mol.Phys. **1**, 163 [1958].
- (7) Literatur zum Problem der Homotropilidene findet sich über
  - (a) W.v.E. Doering und W. Roth, Angew.Chem. **75**, 27 [1963],
  - (b) P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung und G. Schröder, Helv.Chim.Acta **53**, 1645 [1970],
  - (c) H. Kessler und W. Ott, J.Amer.chem.Soc. **92**, 5014 [1970],
  - (d) M.J.S. Dewar und D.H. Lo, J.Amer.chem.Soc. **93**, 7201 [1971],
  - (e) R. Hoffmann, W.D. Stohrer, J.Amer.chem.Soc. **93**, 6941 [1971],
  - (f) H. Günther, J.B. Pawliczek, J. Ulmen und W. Grimme, Chem.Ber. **108**, 3141 [1975],
  - (g) R. Bicker, H. Kessler, A. Steigel und W.D. Stohrer, Chem.Ber. **108**, 2708 [1975],
  - (h) R. Bicker, H. Kessler und W. Ott, Chem.Ber. **108**, 3151 [1975],
  - (i) H. Günther und J. Ulmen, Chem. Ber. **108**, 3132 [1976].
- (8) Von allen in dieser Mitteilung zitierten Verbindungen liegen korrekte CHN-Analysen und Molgewichte vor.  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR-, IR-, UV- und Massenspektren sind mit den Strukturvorschlägen im Einklang.  
Auf die Fülle des Datenmaterials kann nicht eingegangen werden; einige strukturbeweisende Daten finden sich in Lit. 5.

(Received in Germany 3 August 1978; received in UK for publication 17 August 1978)