

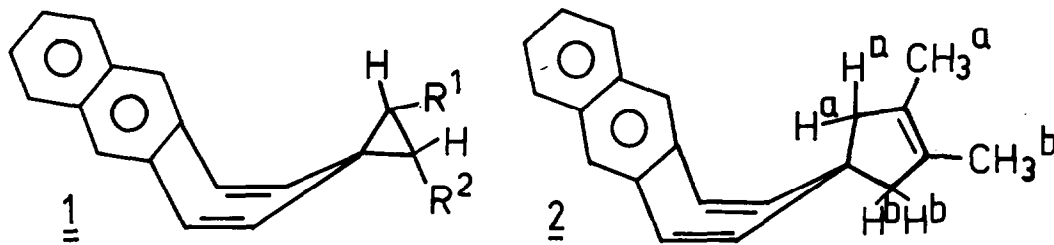
BESTIMMUNG DER AKTIVIERUNGSPARAMETER DER RINGINVERSION SPIRO-SUBSTITUIERTER CYCLOHEPTATRIENE

H. Dürr**, A. Hackenberger und C. Dorweiler, Fachbereich 14 Organische Chemie, Universität, D-6600 Saarbrücken, Germany

Summary: Ringinversion parameters of spiro-cycloheptatrienes 1 - 4 having been studied with the aid of line shape analysis show a small dependance on the spirobridge but a large one on sterical hindrance.

Die Chemie der Spiropolyene ist präparativ¹⁾ wie theoretisch²⁾ interessant. In l.c.³⁾ haben wir die Synthese neuartiger annelierter Spiro-cycloheptatriene beschrieben. Wir berichten hier über a) den Einfluß des Annelanden und b) der Spiro-Brücke auf die Ringinversion der Systeme 1 - 4.

Obwohl der Substituenteneinfluß auf die konformative Umwandlung der Cycloheptatriene eingehend studiert wurde⁴⁾, liegen für Spiro-cycloheptatriene keine derartigen Studien vor.

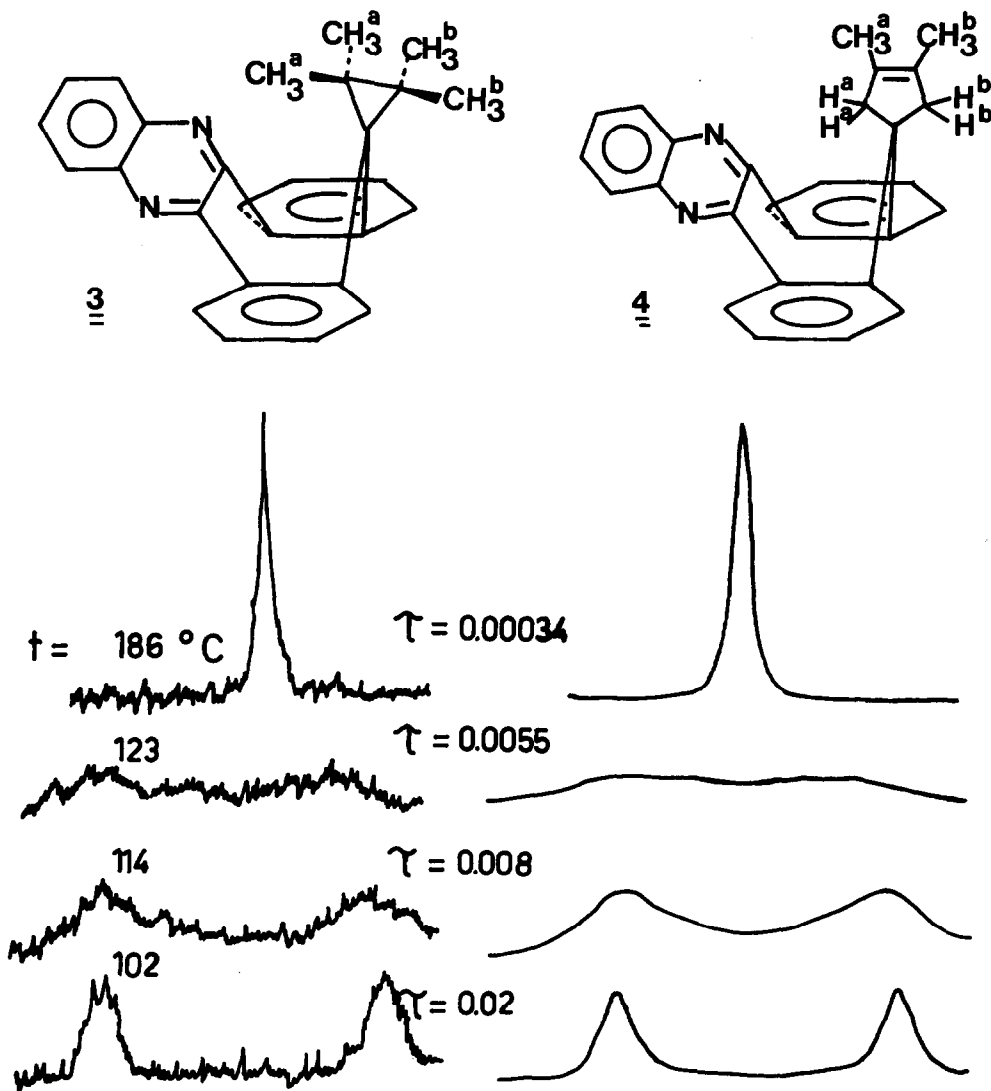


Tab. 1: 1a³⁾: R¹=R²=CO₂CH₃; 1b: R¹=H; R²=OC₂H₅

Die ¹H-NMR-Spektren der Naphthocycloheptatrien-derivate 1a, 1b zeigen, daß diese Derivate sich bei Raumtemperatur ebenfalls in einem schnellen Konformerengleichgewicht befinden. Bei Raumtemperatur erscheinen die beiden Estergruppen von 1a als ein scharfes Signal³⁾. Durch Einfrieren der beiden Konformationen sollten beide als getrennte Singulets erscheinen. Die Tieftemperaturspektren von 1a in einem 1:1-Gemisch aus Deuteromethylenchlorid und Perdeuteroaceton bis zu 180°K zeigen jedoch keine Aufspaltung oder Verbreiterung des Esterethylsignals. Auch die Tieftemperaturspektren eines anderen Vertreters dieser Klasse - 1b - ergaben keinen Hinweis auf eine Behinderung der Ringinversion bei -93°C (180° K). Daraus kann geschlossen werden, daß ΔG_{180}^\ddagger für die Ringinversion der Naphthospiro[2.6]nona-1,3,5,7-tetraene 1a, 1b kleiner als 33 kJ/Mol ist. 2 stellt bei Raumtemperatur noch ein schnell invertierendes Cyclohepta-

Tab.2: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 1 - 4

δ (ppm)	CH_3^{a}	CH_3^{b}	CH_2^{a}	CH_2^{b}
<u>1b</u> ³⁾	1.22	-	3.67	-
<u>2</u>	1.56	1.56	2.50	2.50
<u>3</u>	0.30	1.34	-	-
<u>4</u>	1.19	1.77	2.25	3.41

Abb. 1: Berechnete und gemessene Linienformen: Methylengruppe von 4

trien dar. Auch bei Abkühlen auf -78°C (195°K) bleibt das NMR-Spektrum von 2 praktisch unverändert. Dies bedeutet, daß die Inversionsbarriere von 2 bei $\Delta G_{195}^{\ddagger}$ 33 kJ/Mol liegt.

Die dreifach annelierten Cycloheptatriene 3 und 4 sollten bei Zimmertemperatur in einer starren Wannenform vorliegen. Bis zu einer Temperatur von 170° (463°K) zeigten die beiden Methylsignale von 3 dagegen keine Verbreiterung. Deshalb kann für 3 nur ein unterer Grenzwert für $\Delta G_{463}^{\ddagger}$ angegeben werden. Er beträgt 93.7 kJ/Mol nach Formel (1)

$$\Delta G_{\text{c}}^{\ddagger} = 19.10 \cdot T_{\text{c}} \quad (9.97 + \log \cdot T_{\text{c}}/\Delta\nu) \text{ kJ/Mol (1).}$$

Bei Zimmertemperatur beobachtet man im Spektrum von 4 je zwei Methylen- bzw. Methylresonanzen im Verhältnis 2:2:3:3. Beim Erwärmen auf über 100°C verbreitern sich diese Signale (Spektren c, d). Weiteres Erwärmen führt zur Koaleszenz der Methylprotonen bei 118°C (391 K) und der Methylenprotonen bei 123°C (Spektrum b). Bei 180°C erscheinen die beiden Gruppen wieder als zwei scharfe Singulets. Eine Abschätzung der Energiebarriere für die Ringinversion von 4 mit Hilfe dieser Daten nach Formel (1) ergab für ΔG_{391} den Wert 82.5 kJ/Mol.

Eine genaue Bestimmung der Aktivierungsparameter für die Ringinversion von 4 wurde mit Hilfe einer Linienformanalyse⁵⁾ vorgenommen. Die durch den Vergleich mit den experimentellen Spektren bestimmten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für verschiedene Temperaturen wurden dabei nach der Eyring-Gleichung ausgewertet und $\Delta H^{\ddagger} = 70.1$ kJ/Mol, $\Delta S^{\ddagger} = -24.9$ kJ/Mol und $\Delta G^{\ddagger} = 77.5$ kJ/Mol erhalten. Die Energiebarriere von 3 im Verhältnis zu 4 kann durch die räumliche Behinderung der vier Methylgruppen mit den zwei Wasserstoffen in ortho-Stellung zum Siebenring im planaren Übergangszustand erklärt werden. Der geringe ΔG^{\ddagger} -Wert für die Ringinversion von 1a, b und 2 sowie die Übereinstimmung des ΔG^{\ddagger} -wertes von 4 mit dem von Dimethoxy-1.4-diaza-9 H-tribenzo-[a, c, e]cyclohepten 5⁶⁾ zeigen, daß die Größe einer Spirobrücke in 1-4 einen geringen Einfluß auf die konformative Beweglichkeit mit sich bringt, daß sie jedoch im Zusammenspiel mit sterischen Faktoren (vgl. 3) die Ringinversion der annelierten Cycloheptatriene unterbinden kann.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit durch Sach- und Personalmittel.

Literatur:

*) Herrn Prof. Dr. F. Seel zum 65. Geburtstag gewidmet.

***) 13. Mitteilung über NMR-spektroskopische Studien; 12. Mitteilung: K. H. Albert, H. Dürr, S. H. Doss und J. P. Zahra, Org. Magn. Res. im Druck.

1) H. Dürr und G. Hauck, Angew. Chem. 91, 1010 (1979).

2) H. Dürr und R. Gleiter, Angew. Chem. 90, 591 (1978).

3) A. Hackenberger und H. Dürr, Tetrahedron Lett. 1979, 1541.

4) W. Tochtermann, Fortschr. d. chem. Forschung. 15, 378 (1970), B. Nuber, W. Tochtermann u. J. Weiss, Chem. Ber. 112, 1316 (1979), H. J. Lindner und K. Hafner, M. Römer und B. Gross, Liebigs Ann. Chem. 1975, 731.

5) G. Binsch, Topics in Stereochemistry, Vol. 3, Interscience Publ., New York, London, 1968.

6) W. Tochtermann, G. Schnabel, A. Mannschreck, Liebigs Ann. Chem. 705, 169 (1967).

(Received in Germany 20 October 1980)