

# ATOMISIERUNGSENERGIEN GESPANNTER KONJUGIERTER KOHLENWASSERSTOFFE III KONFORMATIONEN KONJUGIERTER SIEBENGLIEDRIGER CARBOCYCLEN<sup>a</sup>

H. J. LINDNER

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule Darmstadt, Petersenstr. 22, D-6100 Darmstadt

(Received in Germany 12 November 1979)

**Zusammenfassung**— Konformationen und Bildungsenthalpien von substituierten Cycloheptatrienen, Heptafulvenen, Heptalenen und Tropyliumkationen wurden mit einem  $\pi$ -SCF-Kraftfeld-Verfahren berechnet. Während alle betrachteten Cycloheptatriene ausgeprägte Bootkonformation besitzen, ist bei Heptafulven und Heptalen der Übergang von der planaren Konformation der Grundkörper zu Bootkonformationen der substituierten Verbindungen zu verfolgen. Das Tropyliumkation ist nur durch hohe Spannung in eine Bootkonformation zu deformieren. Bei extremen Spannungen werden zwei Konformationen mit *endo*- und *exo*-ständigem Wasserstoffatom am Bug des Bootes gefunden.

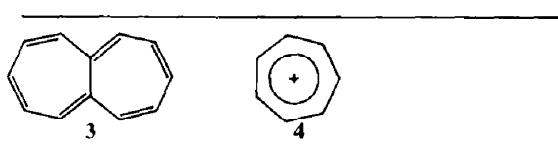
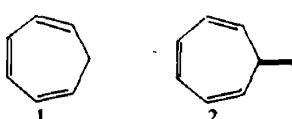
**Abstract**— Conformations and heats of formation of substituted cycloheptatrienes, heptafulvenes, heptalenes and tropylium cations have been calculated by a  $\pi$ -SCF-forcefield method. All cycloheptatrienes calculated have pronounced boat conformations whereas heptafulvene and heptalone are planar and substituents lead to boat conformations. The tropylium cation can be deformed into a boat only by high strain. In an extreme case of deformation we found two conformations with *exo*- and *endo*-hydrogen on the bow of the boat.

Siebengliedrige Ringsysteme mit drei konjugierten Doppelbindungen zeichnen sich durch hohe konformative Beweglichkeit aus, die Anlass zu einer Reihe von Untersuchungen an diesen Systemen gegeben haben.<sup>1</sup> Für die Konformation des siebengliedrigen Rings ist das Zusammenwirken von Konjugation des  $\pi$ -Elektronensystems im Ring, Bindungswinkelspannung an den Kohlenstoffatomen des Rings und sterische Wechselwirkungen zwischen Substituenten entscheidend. Um den Einfluss dieser Faktoren genauer zu untersuchen, berechneten wir die Konformationen von methylsubstituierten und benzoannulierten Cycloheptatrienen (**1**), Heptafulvenen (**2**), Heptalenen (**3**) und Tropyliumkationen (**4**) mit einem  $\pi$ -SCF-Kraftfeldverfahren.<sup>2</sup>

Ergänzt wird das Kraftfeld durch Einführung eines Potentials für die Rotation um die C-C-Einfachbindung. Für die Energie E als Funktion des Torsionswinkels X, C, C, Y wird angesetzt:<sup>5</sup>

$$E_{\phi} = \frac{1}{2} K_{\phi}^{x,y} (1 + \cos 3\phi) \text{ für } 0 \leq \phi \leq 60^\circ \text{ mit}$$

$$\begin{aligned} K_{\phi}^{H,H} &= 3.002 \text{ kJ mol}^{-1} \\ K_{\phi}^{p^1C,H} &= 6.005 \text{ kJ mol}^{-1} \\ K_{\phi}^{p^1C,p^1C} &= 15.012 \text{ kJ mol}^{-1} \\ K_{\phi}^{p^2C,H} &= 3.002 \text{ kJ mol}^{-1} \\ K_{\phi}^{p^2C,p^2C} &= 7.214 \text{ kJ mol}^{-1} \\ K_{\phi}^{p^1C,p^2C} &= 7.214 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$



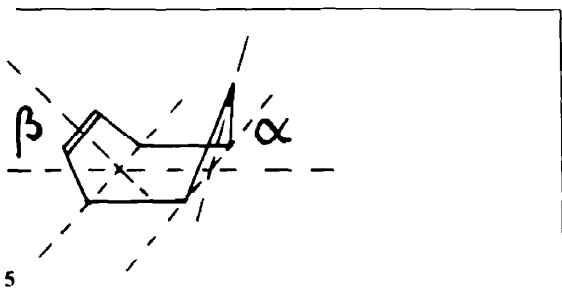
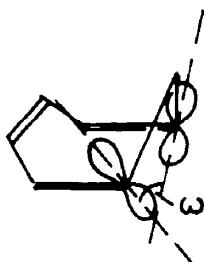
## Beschreibung des Rechenverfahrens

Zur Berechnung der Bildungsenthalpien und der Geometrie der untersuchten konjugierten Kohlenwasserstoffe verwendeten wir das bereits beschriebene  $\pi$ -SCF-Kraftfeldprogramm<sup>3</sup> mit dem angegebenen Kraftfeld. Aus den zunächst berechneten Atomisierungsenergien wurden die Bildungsenthalpien über die Bildungsenthalpien der gasförmigen Elemente bei 25 °C mit den bei Bingham, Dewar und Lo angegebenen Werten (C: 712.61 kJ mol<sup>-1</sup>, H: 217.27 kJ mol<sup>-1</sup>) ermittelt.<sup>4</sup>

Die mit diesem  $\pi$ -SCF-Kraftfeldverfahren berechnete Inversionsbarriere von 12.5 kJ mol<sup>-1</sup> ist verglichen mit der experimentell bestimmten von 27.9 kJ mol<sup>-1</sup> (Lit.<sup>6</sup>) viel zu klein. Ein ähnliches Ergebnis wurde auch von Allinger *et al.* publiziert.<sup>7</sup> Des weiteren wird die Konformation des Perimeters im 1,6-Methano[10]annulen verglichen mit Daten aus der Röntgenstrukturanalyse<sup>8</sup> zu flach berechnet. Dieser Fehler könnte auf die Vernachlässigung homokonjugativer Wechselwirkungen<sup>9</sup> im nicht ebenen siebengliedrigen Ring zurückzuführen sein. Wie in **5** dargestellt, kann es zwischen den Zentren 1 und 6 im bootförmigen Siebenring in Abhängigkeit

<sup>a</sup>Teil 2: H. J. Lindner, *Tetrahedron* 32, 753–757 (1976).

von der Knickung des Rings zu einer bindenden Wechselwirkung kommen.



Dabei ist mit steigender Abknickung des Bootes, also dem Wachsen des Winkels  $\alpha$ , eine Zunahme des Einflusses der Homokonjugation zu erwarten. Der Effekt wird daher bei Systemen vom Typ des 1,6-Methano-[10]annulens sehr ausgeprägt und in den nahezu ebenen Molekülen nicht wirksam sein.

In dem Rechenverfahren wird die mögliche Homokonjugation durch Einführung eines zusätzlichen Resonanzintegrals berücksichtigt. Dieses Resonanzintegral wird aus dem Überlappungsintegral  $S_{\mu\nu}^{\sigma} = \langle 2p\sigma_{\mu}|2p\sigma_{\nu} \rangle$  berechnet nach der Gleichung

$$\beta_{\mu\nu} = K_{\mu\nu} \times S_{\mu\nu}^{\sigma} \times \sin \omega / 2.$$

Die Definition von  $\omega$  ist in 5 angegeben.  $K_{\mu\nu}$  wird übernommen aus der Gleichung zur Berechnung der Resonanzintegrale für das  $\pi$ -Elektronensystem<sup>10</sup>

$$\beta_{\mu\nu} = K_{\mu\nu} S_{\mu\nu}^{\pi}.$$

Das Potential für die Verdrillung von  $\pi$ -Bindungen in Nachbarschaft zur homokonjugativen Wechselwirkung in 4 die Bindung 1-2 und 5-6 wird modifiziert zu

$$E_r = (0.390 + 2.212 p_{\mu\nu}^{\sigma}) \times \sin^2 \tau \times (1 - p_{\mu\nu}^{\text{hom}}) [\text{kJ mol}^{-1}]$$

Dabei ist  $p_{\mu\nu}^{\sigma}$  die Bindungsordnung der  $\pi$ -Bindung zwischen den Zentren  $\mu$  und  $\nu$  im ebenen Referenzsystem und  $p_{\mu\nu}^{\text{hom}}$  die  $\pi$ -Bindungsordnung der homokonjugativen Wechselwirkung zwischen den Zentren  $\mu$  und  $\sigma$ . Im Kraftfeld wird die Homokonjugation außerdem berücksichtigt durch den Potentialsatz mit  $E_{\mu\nu}^{\text{hom}} = \frac{1}{2} K_{\mu\nu}^{\text{hom}} (r_{\mu\nu}^{\text{hom}} - r_{0\mu\nu}^{\text{hom}})$

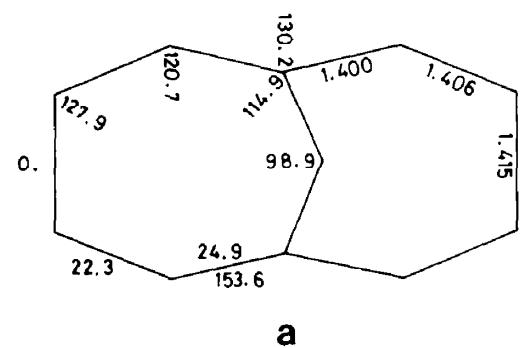
$$K_{\mu\nu} = 1.166 p_{\mu\nu}^{\text{hom}} \times \sin^2 \omega / 2 [\text{kJ mol}^{-1} \text{pm}^{-1}]$$

und

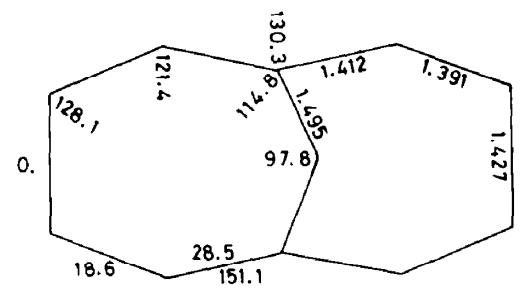
$$r_{0\mu\nu}^{\text{hom}} = 255 - p_{\mu\nu}^{\text{hom}} \times \sin \omega / 2 [\text{pm}]$$

Als Optimierungsverfahren wird eine Prozedur nach Murtagh und Sargent<sup>11</sup> verwendet.

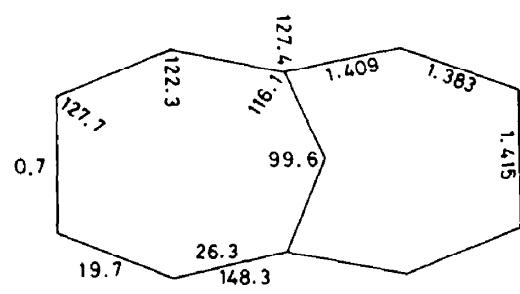
Mit dem so modifizierten Programm werden die Inversionsbarriere des Cycloheptatriens zu 25.0 kJ mol<sup>-1</sup> und die Molekülgeometrie des 1,6-Methano[10]annulens, wie in Abb. 1 dargestellt, in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Werten berechnet.



a



b



c

Abb. 1 Berechnete und gemessene Molekülstruktur von 1,6-Methano[10]annulen.

<sup>a</sup>Berechnet ohne Homokonjugation; <sup>b</sup>Berechnet mit Homokonjugation; <sup>c</sup>Gemessen.<sup>8</sup>

Abb. 1 Berechnete und gemessene Struktur von 1,6-Methano[10]annulen. <sup>a</sup>berechnet ohne Homokonjugation. <sup>b</sup>berechnet mit Homokonjugation. <sup>c</sup>gemessen.<sup>8</sup>

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Kartesische Koordinaten aller berechneten Konformationen und das benutzte Rechenprogramm werden vom Autor auf Anfrage mitgeteilt. Die Formeln der berechneten Verbindungen sind in Abb. 2 zusammengestellt.

**Cycloheptatrien.** Die berechneten, in 5 definierten Strukturwinkel  $\alpha$  und  $\beta$  sowie die Bildungsenthalpien methylsubstituierter und benzoanellierter Cycloheptatriene sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Bei allen berechneten Cycloheptatrienen sind keine

starken Einflüsse des Substitutionsgrades und des Substitutionsmusters auf die Konformation des siebengliedrigen Ringes zu beobachten. Charakteristisch sind für alle berechneten Konformationen gegenüber experimentellen Befunden die etwas kleineren Strukturwinkel  $\beta$ . Für den Grundkörper **1a** stehen den berechneten Werten  $\alpha = 49$  und  $\beta = 24^\circ$  aus Mikrowellenspektren ermittelte Winkel von  $50 \pm 5$  und  $29.5 \pm 4^\circ$  gegenüber.<sup>12</sup> Bei einem 3,7,7-trisubstituierten Cycloheptatrien **6** wurden die Strukturwinkel zu  $48$  und  $24^\circ$  bestimmt.<sup>13</sup> Die

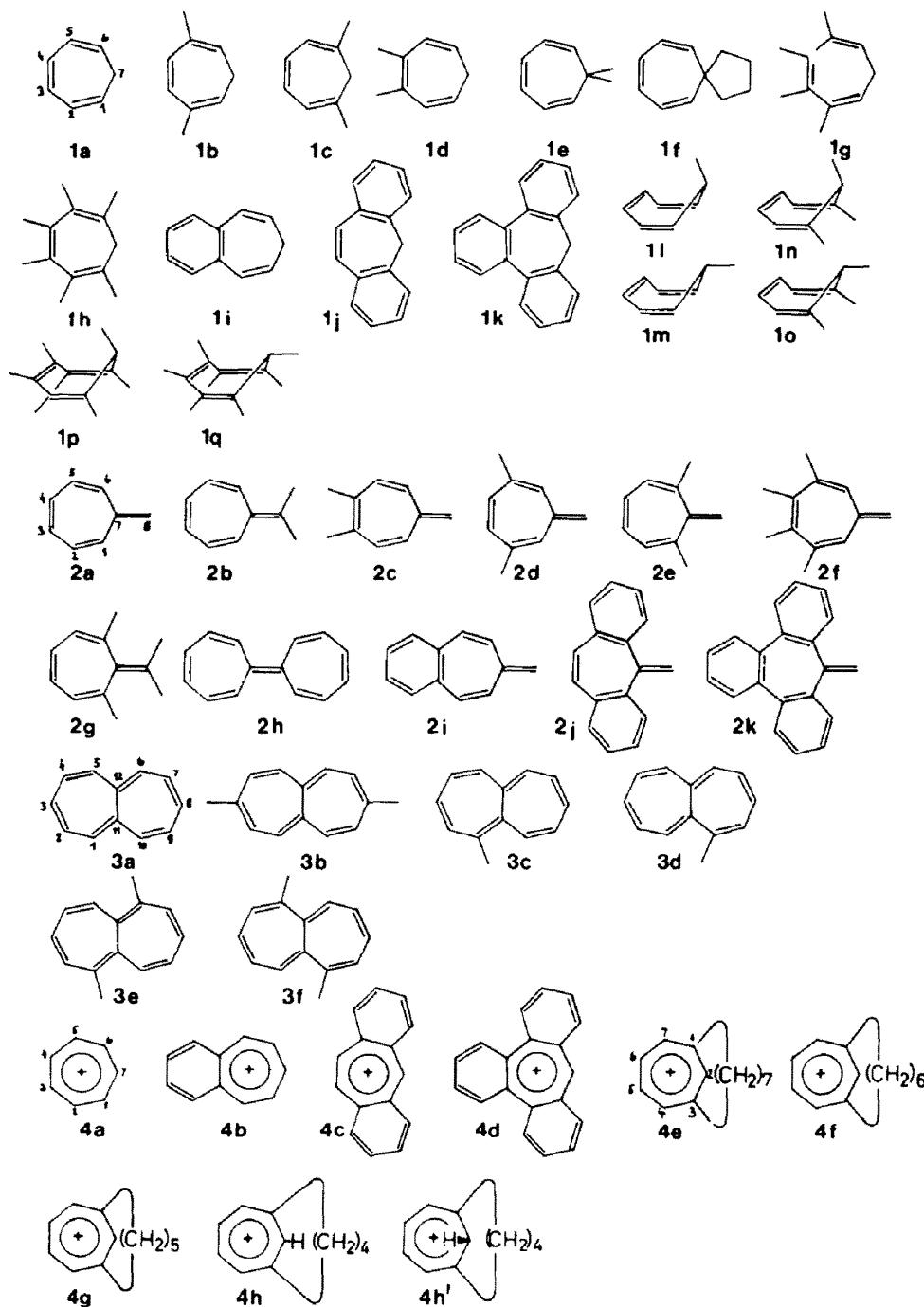


Abb. 2. Formeln der berechneten Verbindungen

Tabelle 1. Konformationen und Bildungsenthalpien substituierter Cycloheptatriene

Verbindung	Torsionswinkel [°]			Strukturwinkel [°]		Bildungsenthalpien [kJ mol <sup>-1</sup> ]		
	2,1,7,6	7,1,2,3	1,2,3,4	α	β	ΔH <sub>f</sub>	ΔH <sub>f</sub> (eben)	ΔΔH
	5,6,7,1	4,5,6,7	3,4,5,6					
1a	60.7	-6.4	-29.3	48.6	24.1	186.0 <sup>a)</sup>	221.0	25.0
1b	60.3	-6.4	-29.0	48.3	24.0	123.8	151.0	27.1
1c	52.3	-5.3	-25.6	41.8	20.7	140.1	154.7	14.6
1d	58.5	-5.9	-28.8	46.6	23.3	126.8	156.8	30.0
1e	55.8	-6.0	-27.3	44.2	22.2	148.0	167.2	19.2
1f	32.1 -32.5	-3.9 4.4	-15.1 15.1	25.8	11.6	182.6	193.5	10.8
1g	63.3 -63.3	-4.4 4.3	-33.1 34.1	50.5	27.9	73.4	130.5	57.1
1h	66.6 -66.5	-1.4 1.3	-38.4 38.4	54.4	32.0	32.5	113.8	81.3
1i	57.0	-6.8	-26.0	45.2	21.1	218.5	244.8	26.3
1j	65.7 -65.5	-1.7 1.5	-34.9 34.9	55.5	28.9	244.8	269.0	42.2
1k	66.3 -66.3	-2.2 2.2	-36.7 36.6	53.7	30.9	280.6	363.6	83.0
1l	55.8 -55.6	-6.1 5.8	-27.3 27.4	44.2	22.3	164.3	188.9*	24.6
1m	61.0	-6.6	-29.2	48.9	24.0	169.3	188.9*	19.6
1n	50.1 -50.3	-5.4 5.7	-24.0 24.2	40.0	19.4	117.6	148.9*	31.3
1o	62.3 -61.8	-6.9 6.2	-28.9 29.1	50.8	23.5	144.3	148.9*	4.6
1p	56.9 -57.4	0. 0.4	-34.4 35.9	45.9	28.9	24.2	110.1*	85.9
1q	-69.0 68.2	-2.1 1.0	-38.6 39.0	56.9	32.0	43.4	110.1*	66.7

a)  $\Delta H_f(\text{exp}) = 183.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  <sup>36)</sup>

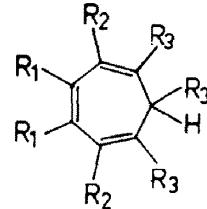
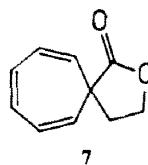
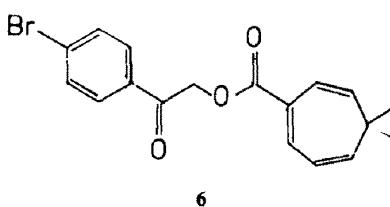
\*) Maximale Enthalpie der Potentialkurve für die Inversion

vergleichbare Verbindung **1c** weist nach der Rechnung Winkel von 44 und 22 auf. Die Dimethylverbindungen **1b** und **1d** weichen weder in den Konformationen noch in den Inversionsbarrieren wesentlich von **1a** ab. Bei den in 7-Stellung oder in Nachbarschaft zur 7-Stellung substituierten Cycloheptatrienen **1c**, **1e** und **1f** stellen wir eine

deutliche Einebnung des Rings in Übereinstimmung mit den gemessenen Strukturen von **6** und **7** ( $\alpha = 28^\circ$ ,  $\beta = 13^\circ$ )<sup>14</sup> und NMR-spektroskopischen Untersuchungen<sup>15</sup> fest. Die Vergrößerung der Strukturwinkel bei **1g** und **1h** wird auch durch die Ergebnisse mehrerer Kristallstrukturanalysen (**8**:  $\alpha = 55^\circ$ ,  $\beta = 36^\circ$ ; **9**:  $\alpha = 51^\circ$ ,  $\beta = 37^\circ$ ; **10**:  $\alpha = 55^\circ$ ,  $\beta = 34^\circ$ )<sup>17</sup>

bestätigt. **1i** ist etwas flacher als **1a**; nach NMR-Befunden wäre allerdings eine grössere Einebnung zu erwarten.<sup>18</sup> Bei den in 7-Stellung monosubstituierten Cycloheptatrienen sind nach den Rechnungen die Konformationen **1m**, **1o**, **1g** mit *exo*-ständigen Substituenten gunstiger als die *endo*-Konformationen **1l**, **1n**, **1p**. Auch dieses Ergebnis stimmt mit NMR-Untersuchungen weitgehend überein. Bei nur in 7-Stellung substituierten Cycloheptatrienen wird allerdings eine Bevorzugung der Konformationen mit äquatorialen Substituenten beobachtet,<sup>19</sup> aber bereits

zum sp<sup>3</sup>-Zentrum, also **1c**, **1e**, **1f**, **1j** und **1m**, weisen kleinere Barrieren als **1a** auf. Eine deutliche Erhöhung der Barriere wird bei **1g** und **1h** berechnet. Dieser Befund wird durch NMR-Studien an den Verbindungen **8**, **9** und **10** bestätigt.<sup>21</sup> Die Inversionsenergie beim Heptamethylcycloheptatrien **1p**, **1g** mit 85.9 kJ mol<sup>-1</sup> erscheint im Hinblick auf die nicht feststellbare Inversion bei **11**<sup>21</sup> zu niedrig. Auch die für **1j** und **1k** berechneten 24.2 und 83 kJ mol<sup>-1</sup> liegen deutlich unter den Literaturwerten von 38 und 100<sup>22</sup> kJ mol<sup>-1</sup>.



**8** R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = φ, R<sub>3</sub> = H

**9** R<sub>1</sub> = φ, R<sub>2</sub> = φ, R<sub>3</sub> = H

**10** R<sub>1</sub> = Cl, R<sub>2</sub> = Cl, R<sub>3</sub> = H

**11** R<sub>1</sub> = φ, R<sub>2</sub> = φ, R<sub>3</sub> = φ

ein zusätzlicher Substituent in 1-Stellung führt zu einer Umkehr der Energieverhältnisse.<sup>20</sup> Bei **11** wurden *endo*-Konformation der 7-Substituenten und Strukturwinkel von 53° und 34° gefunden.<sup>17</sup> Die berechneten Inversionsbarrieren laufen im wesentlichen parallel zum Substitutionsgrad und der Winkelung des siebengliedrigen Rings. Cycloheptatriene mit Substituenten in Nachbarschaft

*Heptafulvene*. Strukturwinkel der berechneten Konformationen und Inversionsenergien methylsubstituierter und benzoannulierter Heptafulvene sind aus Tabelle 2 zu entnehmen. Bei diesem System sind die Substituenteneinflüsse auf Konformation und Inversionsbarriere des siebengliedrigen Rings wesentlich grösser. Während die Verbindungen **2a** bis **2d** sowie die Benzoverbindung **2i** planar sind, werden für

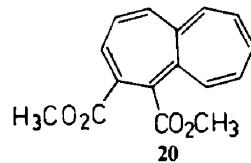
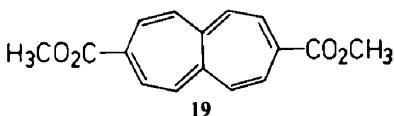
Tabelle 2. Konformationen und Bildungsenthalpien substituierter Heptafulvene

Verbindung	Torsionswinkel [°]			Strukturwinkel [°]		Bildungsenthalpien [kJ mol <sup>-1</sup> ]		
	2,1,7,6 5,6,7,1	7,1,2,3 4,5,6,7	1,2,3,4 3,4,5,6	α	β	ΔH <sub>f</sub>	ΔH <sub>f</sub> (eben)	ΔΔH
<b>2a</b>	0.	0.	0.	0.	0.	246.9	-	-
<b>2b</b>	0.	0.	0.	0.	0.	204.7	-	-
<b>2c</b>	0.	0.	0.	0.	0.	193.1	-	-
<b>2d</b>	0.	0.	0.	0.	0.	187.7	-	-
<b>2e</b>	19.1	-0.4	-10.6	14.1	8.3	206.0	206.4	0.4
<b>2f</b>	9.1 -9.1	5.6 -5.8	-12.4 12.1	7.0	9.7	164.3	183.1	17.8
<b>2g</b>	44.6	-2.2	-23.5	36.0	18.7	179.3	239.3	60.0
<b>2h</b>	25.8	-4.7	-15.2	20.1	12.0	479.6	486.6	7.0
<b>2i</b>	0.	0.	0.	0.	0.	281.5	-	-
<b>2j</b>	32.5 -32.5	-2.3 2.1	-15.7 15.9	20.4	12.6	338.2	359.0	20.8
<b>2k</b>	43.5	7.8	-34.5	35.4	28.5	392.0	489.6	97.6

alle Heptafulvene Bootkonformationen mit stark unterschiedlichen Strukturwinkeln berechnet. Die Übereinstimmung zwischen berechneter und beobachteter Struktur bei **2h** ( $\alpha = 25^\circ$ ;  $\beta = 16^\circ$ )<sup>23</sup> ist befriedigend. Gemessene Strukturen ähnlicher Verbindungen, des ebenen 8,8-Dicyanoheptafulvens **12**,<sup>24</sup> des 1,6-Dimethyl-8,8-dicyanoheptalen **13**<sup>25</sup> und des  $\alpha$ -(6-Fulvenyl)dibenzo(a,e)heptafulvens **14**<sup>26</sup> mit ausgeprägten Bootkonformationen stützen den durch die Rechnungen aufgezeigten Übergang vom planaren zum bootförmigen Siebenring beim Heptafulvensystem.

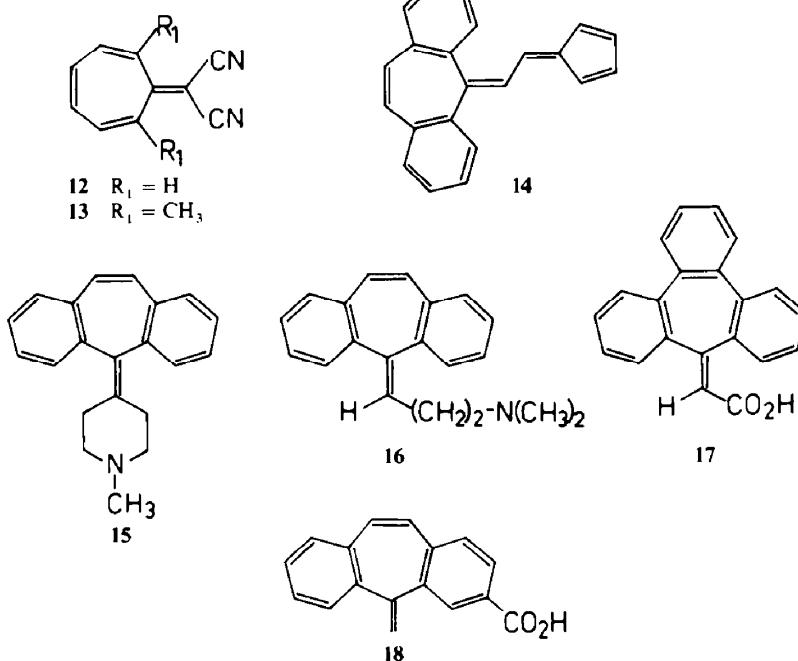
Wie aus den berechneten Konformationen zu erwarten, sind die Inversionsbarrieren für alle Heptafulvene außer **2g** und **2k** recht niedrig (kleiner als bei **1a**). Die Barriere bei **2j** ist auffallend klein. Wie der Übergang von **2b** zu **2g** zu einer Bootkonformation mit einer Inversionsbarriere von ca.  $60\text{ kJ mol}^{-1}$  führt, ist auch bei Substitution in 8-Stellung bei **2j** ein starkes Anwachsen der Barriere auf Werte um  $80\text{ kJ mol}^{-1}$  zu erwarten. Damit befindet sich die Rechnung in Übereinstimmung mit experimentellen

Substituentenabhängigkeit der Konformation berechnet. Der Grundkörper **3a** ist danach eben.<sup>29</sup> Auch **3b** wird eben berechnet, das Potential für eine Deformation in eine Doppelbootkonformation ist sehr niedrig. Das im Substitutionsmuster **3b** entsprechende 3,8-Dicarbmethoxyheptalen **19** besitzt im Kristall Doppelbootkonformation mit Strukturwinkeln von  $21^\circ$  und  $8^\circ$ .<sup>30</sup> Bei den weiteren berechneten substituierten Heptalenen werden je nach Doppelbindungsfixierung in den beiden möglichen Kekulé-Strukturen unterschiedliche Bildungsenthalpien und Konformationen berechnet. Günstiger sind jeweils die Strukturen mit einer Einfachbindung zwischen Substitutionsstelle und Brückenkopf. **3c** bis **3f** haben Doppelbootkonformation mit recht grossen Strukturwinkeln. Bei Dimethylverbindungen **3e** und **3f** treten auch rechte hohe Inversionsbarrieren von  $21\text{--}28\text{ kJ mol}^{-1}$  auf. Im Vergleich zu der röntgenographisch bestimmten Struktur von 1,2-Dicarbmethoxyheptalen **20** mit Strukturwinkeln von  $37^\circ$  und  $21^\circ$ <sup>31</sup> erscheinen die berechneten Konformationen durchaus realistisch.



Befunden, wonach zwar die Verbindungen **15**, **16**<sup>27</sup> und auch **17**,<sup>28</sup> nicht aber **18**<sup>27</sup> in optische Antipoden spaltbar sind.

*Tropyliumkation.* Neben dem ebenen Tropyliumkation **4a** wurden benzoannelierte und durch 1,3-Brücken mit sieben bis vier  $-\text{CH}_2-$ -Gruppen



*Heptalen.* Die berechneten Strukturwinkel und Bildungsenthalpien zeigt Tabelle 3. Wie bei den Heptafulvenen wird auch hier eine starke

unterschiedlich deformierte Derivate berechnet. Die Ergebnisse sind aus Tabelle 4 ersichtlich. Die berechneten Bildungsenthalpien sind nach Dewar<sup>32</sup>

Tabelle 3. Konformationen und Bildungsenthalpien substituierter Heptalene

bindung	Torsionswinkel [°]				Struktur [°]		Bildungsenthalpien [kJ mol⁻¹]		
	1,11,12,5 11,12,5,4 10,11,12,6 9,10,11,12	2,1,11,12 3,4,5,12 11,12,6,7 8,9,10,11	11,1,2,3 2,3,4,5 12,6,7,8 7,8,9,10	1,2,3,4 6,7,8,9	α	β	ΔH <sub>f</sub>	ΔH <sub>f</sub> (eben)	ΔΔH
3a	0.	0.	0.	0.	0.	0.	398.2	-	-
3b	0.	0.	0.	0.	0.	0.	338.6	-	- a)
3c	-22.9 22.4 -22.7 24.6	0.9 0.5 -0.8 -1.4	13.6 -12.2 14.4 -13.5	-1.7 0.0 18.8 10.9	18.5 b) 10.3 b)				
3d	-23.4 26.5 -23.3 21.8	-1.9 -2.5 3.0 0.3	14.6 -14.1 11.6 -10.9	1.3 18.7 8.9	20.1 b) 11.1 b)		392.0	394.0	2.9
3e	-38.5 39.2	0.0 -0.6	23.7 -21.6	-1.5 31.1 18.2			387.4	393.4	6.2
3f	-33.5 33.5	2.0 -1.1	17.7 -17.1	-0.7 27.3 13.6			367.8	295.3	27.5

a) Nicht ebene Geometrie mit  $\alpha = 8^\circ$ ,  $\beta = 5^\circ$  bei  $\Delta H_f = 339.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

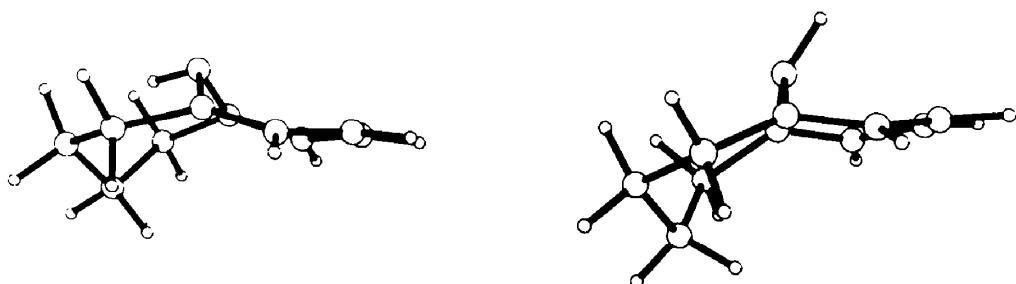
b) Substituierter siebengliedriger Ring.

Tabelle 4. Konformationen und Bildungsenthalpien substituierter Tropyliumionen

rbindung	Torsionswinkel [°]			Strukturwinkel [°]		Knick an C(2)[a]	Bildungsenthalpien [kJ mol⁻¹]		
	7,1,2,3 1,2,3,4	6,7,1,2 2,3,4,5	3,4,5,6 5,6,7,1	α	β	ΔH <sub>f</sub>	ΔH <sub>f</sub> (eben)	ΔΔH	
4a	0.	0.	0.	0.	0.	0.	1031.2 a)	-	-
4b	0.	0.	0.	0.	0.	0.	1061.7	-	-
4c	0.	0.	0.	0.	0.	0.	1100.5	-	-
4d	-13.7	-13.2	23.6	11.1	19.5	7.0	1180.9	1185.1	4.2
4e	-19.8 21.2	0.2 -2.4	9.8 -9.7	16.5	7.8	8.7	1013.7		
4f	-27.9 27.8	2.9 -2.8	11.8 -12.0	22.4	9.7	10.0	1038.7		
4g	-45.6	5.5	19.2	36.3	15.8	17.4	1115.9		
4h	61.2 -63.2	-11.0 12.1	-23.5 23.5	48.6	19.9	26.0	1191.8	1359 b)	
4h'	-95.2 100.8	18.1 -24.0	18.9 -17.9	86.5	16.7	29.2	1251.0		

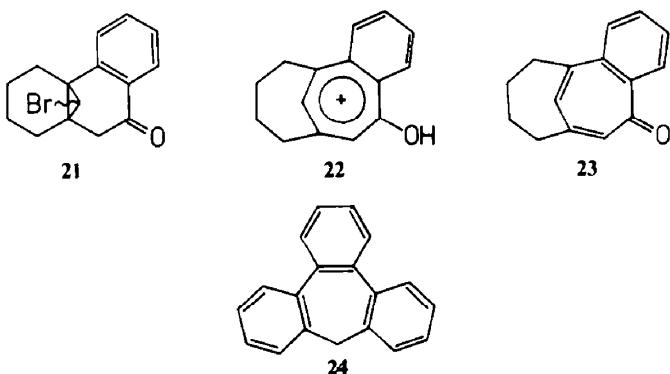
a)  $\Delta H_f(\text{exp}) = 876 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

b) Abschätzung für das Maximum des Potentials für die Reaktion endo + exo.

Abb. 3. Berechnete Konformationen von **4h**

um ca.  $113 \text{ kJ mol}^{-1}$  zu hoch. **4b** ist erwartungsgemäß ebenso wie **4c** eben. Erst das Tribenzotropyliumkation hat Bootkonformation mit Strukturwinkel von 11 und 20°. Der Winkel  $\beta$  ist größer als  $\alpha$ , da die Spannung vor allem durch die Abstossung der *ortho*-Wasserstoffatome am Heck des Bootes herröhrt. Das Wasserstoffatom am Siebenring wird in eine äquatoriale Stellung gedrängt. Charakteristisch ist die Abknickung der C-H-Bindung gegen die C-C-Bindung um 7°. Die Inversionsbarriere beträgt bei **4d**  $4.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die Deformation des ebenen Tropyliumkations in eine Bootkonformation bedarf also viel

berichtete nucleophile Substitution unter Retention an **21** interessant, denn hierbei könnte als Zwischenstufe entweder ein Tropyliumkation **22** oder ein Benzotropion **23** vorliegen, das aufgrund seiner hohen Spannung im siebengliedrigen Ring in *endo*- oder *exo*-Konformation gebildet wird und weiterreagiert. Ähnliche Überlegungen in Zusammenhang mit Untersuchungen über die Reaktivitäten von substituierten 9-H-Tribenzo[a,c,e]Cycloheptenen **24** und der nucleophilen Substitution an Cyclopropanen wurden bereits von Tochtermann<sup>1</sup> sowie Schöllkopf<sup>34</sup> und Schleyer<sup>35</sup> angestellt.



höherer Spannung als bei den bisher betrachteten Systemen. Um trotzdem einen Hinweis auf die Verformbarkeit des Tropyliumkations zu erhalten, wurde die Wirkung von  $(\text{CH}_2)_n$ -Brücken zwischen den Positionen 1 und 3 untersucht. Bei  $n = 7$  und  $n = 6$  (**4e** und **4f**) ist der Siebenring noch wenig geknickt. Es fallen aber bereits wie bei **4d** die Knicke an den Kohlenstoffatomen C2 zwischen den überbrückten Zentren auf. Die Knickwinkel bewirken eine Auslenkung des Wasserstoffatoms an C2 in eine *exo*-Position. Bei **4g** ( $n = 5$ ) ist die Bootkonformation schon stark ausgeprägt, ebenso der Knick an C2 mit 17.4°. In **4h** mit  $n = 4$  setzt sich die Deformation weiter fort und äußert sich hier in einer Konformation mit starkem Knick an C2 und deutlicher *exo*-Stellung des Wasserstoffatoms an C2 (Abb. 3). Überraschend ist bei **4h** das Auftreten eines zweiten Minimums mit *endo*-ständigem Wasserstoffatom H2 (Abb. 3). Diese um  $59 \text{ kJ mol}^{-1}$  energiereichere Konformation mit stark deformiertem Siebenring ist von der *exo*-Konformation durch eine Barriere von ca.  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$  für den Übergang *endo* → *exo* getrennt. Dieses Ergebnis ist vor allem im Hinblick auf die von Seebach *et al.*<sup>33</sup>

## SCHLUSS

Die an den Siebenringssystem Cycloheptatrien, Heptafulven, Heptalen und dem Tropyliumkation durchgeföhrten Rechnungen zeigen deutlich den Einfluss von Konjugation und Substitution auf die Konformation dieser Systeme. Vom Tropyliumkation zum Cycloheptatrien nimmt mit steigender Doppelbindungsfixierung im Siebenring die Stabilität der Bootkonformation gegenüber der planaren Konformation stark zu. Während das Tropyliumion nur durch sehr starke Spannung in eine Bootkonformation gezwungen wird, liegt im Cycloheptatrien eine durch Substituenten nur wenig beeinflussbare Bootkonformation vor. Heptafulven und Heptalen nehmen eine Zwischenstellung ein. Hier kann durch Substitution der Übergang von planaren Grundkörpern zu Bootkonformationen erreicht werden.

Für das durch Spannung in die Bootform deformierte Tropyliumion werden bei extremer Deformation zwei Konformationen mit unterschiedlicher Stellung des Wasserstoffatoms in *endo*-

oder *exo*-Stellung am Bug des Bootes berechnet. Dieser Befund dürfte für die Diskussion gespannter siebengliedriger Ringsysteme als Zwischenstufen chemischer Reaktionen von Bedeutung sein.

**Danksagung**—Die Rechnungen wurden im Rechenzentrum der Technischen Hochschule Darmstadt ausgeführt. Frau B. Kitschke danke ich für ihre Mitarbeit bei der Durchführung der Rechnungen und der Anfertigung des Manuskripts, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup>W. Tochtermann, *Fortschr. chem. Forsch.*, **15**, 378 (1970).
- <sup>2</sup>Übersicht: N. L. Allinger, *Progress of Physical Organic Chemistry* **13**, 1 (1976).
- <sup>3</sup>H. J. Lindner, *Tetrahedron* **30**, 1127 (1974); *Tetrahedron Letters* 2479 (1974).
- <sup>4</sup>R. C. Bingham, M. J. S. Dewar und D. H. Lo, *J. Amer. Chem. Soc.* **97**, 1294 (1975).
- <sup>5</sup>Z.B. E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal, G. A. Morrison, *Conformational Analysis*, S. 6. Wiley, New York (1976).
- <sup>6</sup>F. R. Jensen und L. A. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 956 (1964); F. A. L. Anet, *Ibid.* **86**, 458 (1964).
- <sup>7</sup>J. Kao und N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 975 (1977).
- <sup>8</sup>M. Dobler und J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **48**, 1429 (1965).
- <sup>9</sup>H. J. Dauben Jr., J. D. Wilson und J. L. Laity, In *Nonbenzenoid Aromatics* (J. P. Snyder Hrsg), Bd. 2. Academic Press, Kapitel 3. New York (1971); <sup>b</sup>L. A. Paquette, C. C. Liao, R. L. Burson, R. E. Wingard, Jr., C. N. Shih, J. Fayos und J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 6935 (1977); L. A. Paquette, T. G. Wallis, T. Kempe, G. G. Christoph, J. P. Springer und J. Clardy, *Ibid.* **99**, 6946 (1977).
- <sup>10</sup>M. J. S. Dewar und A. J. Harget, *Proc. Roy. Soc. Ser. A* **315**, 443 (1970).
- <sup>11</sup>B. A. Murtagh und R. W. H. Sargent, *The Computer Journal* **13**, 185 (1970); J. Pancir, Privatmitteilung (1973).
- <sup>12</sup>S. S. Butcher, *J. Chem. Phys.* **42**, 1833 (1965).
- <sup>13</sup>R. E. Davis und A. Tulinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4583 (1966).
- <sup>14</sup>G. Maas, Privatmitteilung (1978).
- <sup>15</sup>H. Günther, M. Görlitz und H. Meisenheimer, *Organic Magnetic Resonance* **6**, 388 (1974); H. Günther, *Z. Naturforsch.* **20b**, 948 (1965); H. Günther und R. Wenzl, *Ibid.* 389 (1967); J. B. Lambert, L. J. Durham, P. Lepoutre und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3896 (1965).
- <sup>16</sup>J. Stegemann und H. J. Lindner, *Acta Cryst.* **B35**, 2161 (1979).
- <sup>17</sup>B. Kitschke, J. Stegemann und H. J. Lindner, unveröffentlicht.
- <sup>18</sup>H. Günther und M. Görlitz, *Organ. Magn. Res.* **6**, 184 (1974).
- <sup>19</sup>H. Kessler und E. Müller, *Z. Naturforsch.* **22b**, 283 (1967); H. Günther, M. Görlitz und H.-H. Hinrichs, *Tetrahedron* **24**, 5565 (1968).
- <sup>20</sup>W. E. Heyd und C. A. Cupas, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1559 (1969).
- <sup>21</sup>H. Kessler und R. Bicker, unveröffentlicht.
- <sup>22</sup>M. Nogradi, W. D. Ollis und I. O. Sutherland, *Chem. Commun.* 158 (1970).
- <sup>23</sup>R. Thomas und P. Coppens, *Acta Cryst.* **B28**, 1800 (1972).
- <sup>24</sup>H. Simanouchi, T. Ashida, J. Sasada, M. Kakudo, I. Murata und Y. Kitahara, *Bull. Soc. Chem. Japan* **39**, 2322 (1966).
- <sup>25</sup>H. Simanouchi, Y. Sasada, C. Kabuto und Y. Kitahara, *Acta Cryst.* **B30**, 1267 (1974).
- <sup>26</sup>H. J. Lindner, K. Hafner, M. Römer und B. v. Gross, *Liebigs Ann. Chem.* 731 (1975).
- <sup>27</sup>A. Ebnöther, E. Jucker und A. Stoll, *Helv. Chim. Acta* **48**, 1237 (1965); *Chimia* **18**, 404 (1964).
- <sup>28</sup>W. Tochtermann und H. Küppers, *Angew. Chem.* **77**, 173 (1965); W. Tochtermann, H. Küppers und C. Franke, *Chem. Ber.* **101**, 3808 (1968).
- <sup>29</sup>E. Vogel, H. Königshofen, J. Wassen, K. Müllen und J. Oth, *Angew. Chem.* **86**, 777 (1974).
- <sup>30</sup>J. Stegemann und H. J. Lindner, *Tetrahedron Letters*, 2515 (1977).
- <sup>31</sup>H. J. Lindner und B. Kitschke, *Angew. Chem.* **88**, 123 (1976).
- <sup>32</sup>M. J. S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, p. 275. McGraw-Hill, New York (1969).
- <sup>33</sup>R. W. Gray, C. B. Chapelco, T. Vergnani, A. S. Dreiding, M. Liesner und D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **59**, 1547 (1976); H. J. Lindner, B. Kitschke, M. Liesner und D. Seebach, *Ibid.* **60**, 1151 (1977).
- <sup>34</sup>U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* **80**, 603 (1968).
- <sup>35</sup>L. Radom, P. C. Hariharan, J. A. Pople und P. R. v. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 6532 (1973).
- <sup>36</sup>J. D. Cox und G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*. Academic Press, New York (1970).
- <sup>37</sup>T. Koenig und J. C. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2240 (1978).