

[Spec. No. 0262–0265 in Supplement]

## DIE KONFORMATIVEN UMWANDLUNGEN DES UNGESÄTTIGTEN SIEBENRINGES IN 4.5.6-TRITHIA-1.2-BENZOCYCLOHEPTENEN-(1)\*

### KONFORMATIVE BEWEGLICHKEIT FLEXIBLER RINGSYSTEME—XVI†. UNTERSUCHUNGEN MIT HILFE DER PROTONENRESONANZSPEKTROSKOPIE

K. v. BREDOW,‡ A. JAESCHKE,§ H. G. SCHMID,|| H. FRIEBOLIN¶ und S. KABUß

Aus dem Institut für Elektrowerkstoffe der Fraunhofer-Gesellschaft, Freiburg i.Br.

und dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i.Br., Germany

(Received 2 July 1970; accepted 17 July 1970)

**Abstract**—The conformational equilibria and conversions of 4.5.6-trithia-1.2-benzocycloheptene-(1) (1) and the 3'.6'-dimethoxy-, 3'.6'-dimethyl- and 3'.6'-diphenyl- derivatives (2, 3 and 4) were investigated by NMR spectroscopy. Solutions of these substances are equilibrium mixtures of two conformers, one presumably having a chair form and the other a boat form. The free enthalpy of the boat conformer  $\Delta G_B$  is dependent on the size of the substituents (R) in the 3' and 6' positions. The  $\Delta G_B$  values for R = H, OCH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> and CH<sub>3</sub> are 1,03, 0,82, 0,50 and -0,19 kcal/moles, respectively. By slow crystallization one conformer of the substituted trithiabenzocycloheptenes may be obtained in a pure crystalline form. The dimethoxy derivative crystallizes in the chair form, whereas the dimethyl and the diphenyl derivatives crystallize in the boat form. After dissolving the crystals, the conformational equilibrium is restored; at 0°C the half-lives range from 2 to 15 minutes. By means of the temperature dependence of the NMR spectra two different types of conformational changes may be distinguished experimentally: the slower one is assigned to the inversion of the seven membered ring and the faster one to its pseudorotation. The free enthalpy of activation  $\Delta G_V^*$  of the inversion was determined for 4.5.6-trithia-1.2-benzocycloheptene-(1) by the 'line-shape' method and for the diphenyl derivative by the 'equilibration' method. Both methods were applied to the other derivatives. The  $\Delta G_V^*$  values obtained by the two different methods agree well with one another. The free enthalpy of activation of the inversion  $\Delta G_V^*$  and of the pseudorotation  $\Delta G_P^*$  both depend on the nature of the substituents. The  $\Delta G_V^*$  values range from 17,9 to 20,5 kcal/mole and the  $\Delta G_P^*$  values are equal to or lower than 11,4 kcal/mole.

**Zusammenfassung**—Die Konformerengleichgewichte und die konformativen Umwandlungsprozesse des 4.5.6-Trithia-1,2-benzocycloheptens-(1) (1) sowie seiner 3'.6'-Dimethoxy-, 3'.6'-Dimethyl- und 3'.6'-Diphenyl-derivate (2, 3 und 4) wurden PR-spektroskopisch untersucht. Die Lösungen dieser Substanzen sind Gleichgewichtsgemische zweier Konformerer, von denen das eine vermutlich Sesselform, das andere Wannenförmigkeit hat. Der Wert der freien Konformationseenthalpie  $\Delta G_W$  des Wannenkongformeren ist abhängig von der Größe der Substituenten R in 3'- und 6'-Stellung.  $\Delta G_W$  beträgt für R = H 1,03 kcal/Mol, R = OCH<sub>3</sub> 0,82 kcal/Mol, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 0,50 kcal/Mol und R = CH<sub>3</sub> -0,19 kcal/Mol. Durch Kristallisation bei +60° kann im Falle der substituierten Trithiabenzocycloheptene jeweils ein reines Kongformeres in kristalliner Form erhalten werden. Beim Dimethoxyderivat kristallisiert das Sesselförmigere, beim Dimethyl- und dem Diphenylderivat das Wannenkongformere aus. Nach Auflösen der Kristalle erfolgt Einstellung des Kongformeregleichgewichts; bei 0°C betragen die Halbwertszeiten 2 bis 15 Minuten. Anhand der Temperaturabhängigkeit der Protonenresonanzen kann experimentell

\* Siehe Lit. 2, 3 und 4.

† XV. Mitteilung siehe Lit. 1.

‡ J. R. Geigy AG., Basel.

§ Chemische Werke Hüls, Marl.

|| Farbenfabriken Bayer AG, Krefeld-Uerdingen.

¶ Badische Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen.

zwischen zwei verschiedenen konformativen Umwandlungsprozessen unterschieden werden: Der langsamere Prozess wird der Version, der schnellere der Pseudorotation des Siebenringes zugeordnet. Die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G_V^*$  der Version wurde im Falle des 4.5.6-Trithia-1.2-benzocycloheptens-(1) nach der 'line-shape'-Methode, im Falle des Diphenylderivates nach der 'Äquilibrierungs'-Methode bestimmt. Die beiden anderen Verbindungen wurden mit beiden Methoden untersucht. Die mit den verschiedenen Methoden bestimmten  $\Delta G_V^*$ -Werte stimmen gut überein. Die freie Aktivierungsenthalpie der Version  $\Delta G_V^*$  und diejenige der Pseudorotation  $\Delta G_P^*$  sind substituentenabhängig. Die  $\Delta G_V^*$ -Werte betragen 17,9 bis 20,5 kcal/Mol, die  $\Delta G_P^*$ -Werte  $\leq 11,4$  kcal/Mol.

## EINFÜHRUNG

DIE KONFORMATIVE Beweglichkeit des ungesättigten Siebenringes kann durch gegenseitige Umwandlungen je zweier Konformerer mit Sessel-, Wannen- und Twistform beschrieben werden.<sup>5,6</sup> Wie PR-spektroskopische Untersuchungen zeigen,<sup>5</sup> bevorzugt der Siebenring des Benzocycloheptens die Sesselform. Durch Einführung von Substituenten<sup>7</sup> oder von Heteroatomen<sup>1,2,8</sup> in den Siebenring kann die freie Konformationenthalpie der übrigen Konformerer jedoch sehr stark erniedrigt werden. So haben beim 5.5-Dimethyl-3.7-dithia-1.2-benzocyclohepten Sessel- und Twistform annähernd den gleichen Energieinhalt.<sup>1</sup> Anhand der Temperaturabhängigkeit der Protonenresonanzen des 4.5.6-Trithia-1,2-benzocycloheptens-(1) sowie des 3'.6'-Dimethylderivatives konnten, wie bereits in vorläufigen Mitteilungen berichtet,<sup>2,8</sup> zwei verschiedene Konformere des Siebenringes nebeneinander nachgewiesen und zwei verschiedene konformative Umwandlungsprozesse experimentell unterschieden werden. Es wurde ferner festgestellt, daß die Differenz der freien Enthalpie der beiden Konformerer und die konformative Beweglichkeit des 4.5.6-Trithia-1.2-benzocycloheptensystems durch die 3'.6'-ständigen Methylgruppen erniedrigt wird. In Fortführung dieser Untersuchungen haben wir noch weitere Derivate des 4.5.6-Trithia-1.2-benzocycloheptens-(1) synthetisiert und den Einfluß der Substituenten am ankondensierten Benzolkern auf das Konformerengleichgewicht und die konformative Beweglichkeit des Siebenringes untersucht.

Im folgenden werden Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Protonenresonanzen folgender Substanzen beschrieben und diskutiert:

- |                                                        |     |
|--------------------------------------------------------|-----|
| 4.5.6-Trithia-1.2-benzocyclohepten-(1)                 | (1) |
| 3'.6'-Dimethoxy-4.5.6-trithia-1.2-benzocyclohepten-(1) | (2) |
| 3'.6'-Dimethyl-4.5.6-trithia-1.2-benzocyclohepten-(1)  | (3) |
| 3'.6'-Diphenyl-4.5.6-trithia-1.2-benzocyclohepten-(1)  | (4) |

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### Die Temperaturabhängigkeit der Protonenresonanzen

Die Protonenresonanzen aller vier Trisulfide weisen prinzipiell die gleiche Temperaturabhängigkeit auf, wie sie am Beispiel des Dimethylderivates (3) in Abb. 1 dargestellt ist. Bei hinreichend hohen Temperaturen treten in den PR-Spektren (Nr. 0262A, 0263A und 0265A) nur gemittelte Signale auf. Bei Erniedrigung der Proben temperatur auf Zimmertemperatur werden die PR-Signale verbreitert und aufgespalten.\* Das Signal der Methylenprotonen ergibt ein AB-Quartett und

\* Eine Ausnahme bildet lediglich das Signal der Aromatenprotonen des Grundkörpers (1).

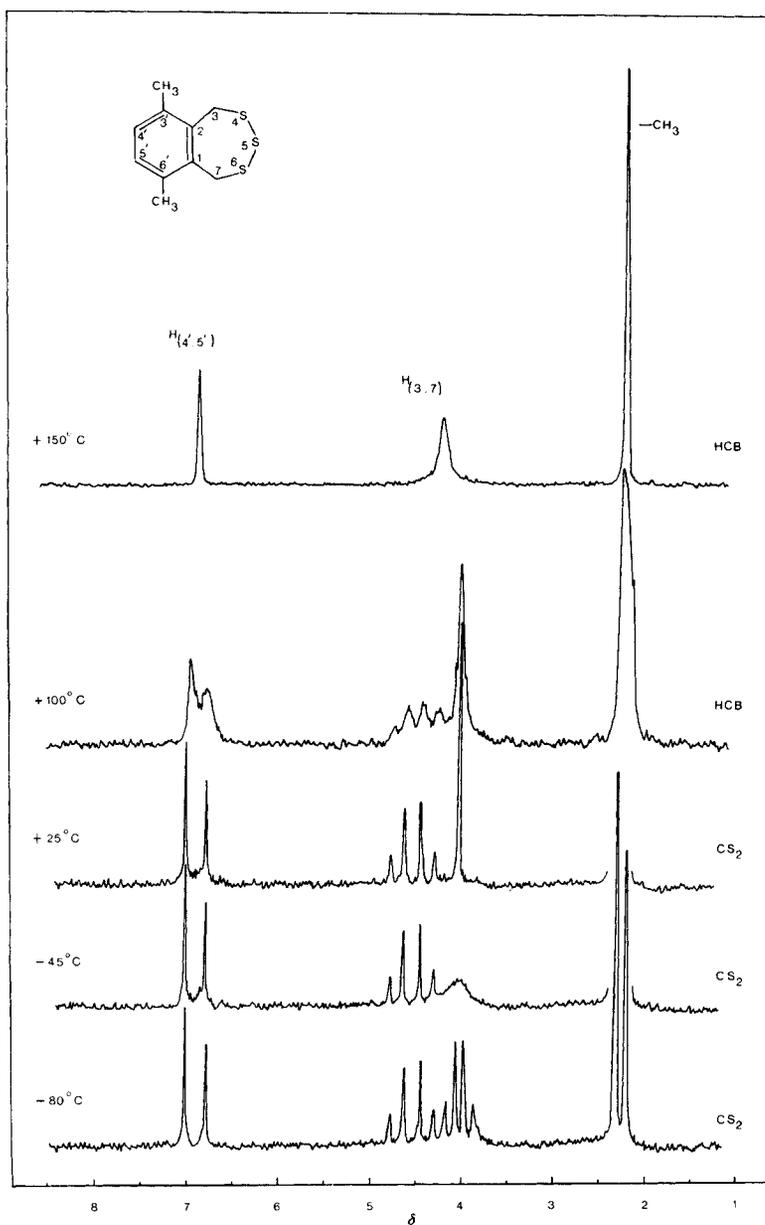


ABB. 1. PR-Spektren des 3',6'-Dimethyl-4,5,6-trithia-1,2-benzocyclohepten-1 (3), aufgenommen im Temperaturbereich von +150 bis  $-80^\circ C$ , Meßfrequenz 100 MHz, Lösungsmittel: Hexachlorbutadien (HCB) bzw.  $CS_2$ .

ein Singulett. Im gleichen Temperaturbereich werden beim Dimethoxyderivat (**2**) und dem Dimethylderivat (**3**) die Signale der Liganden am Benzolkern in unsymmetrische Dublette aufgespalten. Die jeweiligen Teilsignale der beiden Dublette stehen zueinander im gleichen Intensitätsverhältnis wie das AB-Quartett und das Singulett der Methylenprotonen. Die Art der Aufspaltung des Multipletts der Protonen der Phenylkerne des Diphenylderivates (**4**) konnte bislang nicht eindeutig ermittelt werden, da sich die Signale der Protonen der drei Phenylkerne teilweise überlappen. (Spektren Nr. 0262B, 0263B, 0264 und 0265B.)

Beim Abkühlen der Probe unter  $-50^{\circ}\text{C}$  bis  $-80^{\circ}\text{C}$  wird das bei Raumtemperatur beobachtete Singulett der Methylenprotonen in ein weiteres AB-Quartett aufgespalten. (Spektren Nr. 0263C und 0265C.)

Anhand der Temperaturabhängigkeit der PR-Signale der Methylenprotonen kann also zwischen zwei verschiedenen konformativen Umwandlungsprozessen unterschieden werden, die wir im folgenden als Hochtemperaturprozess ( $\vartheta_{a1} > 100^{\circ}\text{C}$ ) und Tieftemperaturprozess ( $\vartheta_{a2} < -50^{\circ}\text{C}$ ) bezeichnen.

### Der Hochtemperaturprozess

Die Aufspaltung des gemittelten Signals der Methylenprotonen in ein AB-Quartett und ein Singulett zeigt, daß der Hochtemperaturprozess den formalen Austausch jedes Methylenprotons zwischen mindestens drei Positionen unterschiedlicher magnetischer Abschirmung bewirkt. Dieser Befund beweist eindeutig, daß in Lösung zwei verschiedene Konformere in vergleichbaren Konzentrationen vorliegen. Bei dem einen dieser Konformeren ist der Siebenring bei Raumtemperatur im Zeitmaßstab der PR-Spektroskopie bereits 'starr', bei dem anderen noch 'flexibel'. Das aus den Intensitäten der Teilsignale abzuleitende Besetzungsverhältnis beider Konformerer ist substituentenabhängig; die Gleichgewichtskonzentration des 'flexiblen' Konformerer nimmt in der Reihenfolge  $\text{R} = \text{H} < \text{OCH}_3 < \text{C}_6\text{H}_5 < \text{CH}_3$  zu (vgl. Tabelle 1). Beim Dimethylderivat ist das 'flexible' Konformere energetisch bevorzugt.

Die Werte der für die Aufspaltungstemperatur geltenden Geschwindigkeitskonstanten  $k_a$  wurden im Falle des Dimethoxy- und des Dimethylderivates (**2** und **3**) anhand der Signalform der Phenylprotonen mit Hilfe des in Lit. 9 (siehe dort Abb. 2) angegebenen Nomogramms bestimmt. Der  $k_a$ -Wert für den Grundkörper **1** konnte dagegen anhand des Methylensignals nur näherungsweise bestimmt werden. Die Signalform des Methylensignals unterhalb der Aufspaltungstemperatur wurde als AB-Quartett approximiert und  $k_a$  nach Lit. 10 ermittelt.

Dieses Vorgehen halten wir insofern für berechtigt, als das Singulett nur geringe Intensität besitzt. Beim Diphenylderivat wurde der Wert der Geschwindigkeitskonstanten mit Hilfe der Äquilibrierungsmethode ermittelt (siehe unten und Tabelle 2).

Die mit den so erhaltenen  $k_a$ -Werten mittels der Eyring'schen Gleichung berechneten  $\Delta G^\ddagger$ -Werte (vgl. Tabellen 1 und 2) betragen für **1** 17,9 kcal/Mol (bei  $+94^{\circ}\text{C}$ ), für **2**  $19,7 \pm 0,2$  kcal/Mol (bei  $+88^{\circ}\text{C}$ ) und für **3**  $20,0 \pm 0,2$  kcal/Mol (bei  $+111^{\circ}\text{C}$ ). Da, wie später gezeigt wird, die Temperaturabhängigkeit der  $\Delta G_v^\ddagger$ -Werte nur gering ist, ergibt der Vergleich der Meßwerte, daß die freie Aktivierungsenthalpie des Hochtemperaturprozesses um etwa 2,0 kcal/Mol erhöht wird, wenn

in 3'.6'-Stellung des 4.5.6-Trithia-1.2-benzocycloheptens Methoxy- oder Methylgruppen eingeführt werden.

### Der Tieftemperaturprozess

Das Auftreten eines zweiten AB-Quartetts im Bereich der Methylenprotonen unterhalb der Aufspaltungstemperatur des Tieftemperaturprozesses zeigt, daß auch die Ringinversion des 'flexiblen' Konformeren eingefroren werden kann. Während der  $\Delta G^\ddagger$ -Wert dieses Prozesses für den Grundkörper nur abgeschätzt werden konnte, ließen sich die Werte für die übrigen Substanzen mit Hilfe der Eyring'schen Gleichung aus den nach Lit. 10 bestimmten  $k_a$ -Werten berechnen. Die Meßergebnisse (vgl. Tabelle 1) zeigen ebenfalls eine Zunahme der  $\Delta G^\ddagger$ -Werte um etwa 1,5 kcal/Mol, wenn die Protonen in 3'.6'-Stellung durch Methyl- bzw. Phenylgruppen substituiert werden.

### Topographie der stabilen Konformationen

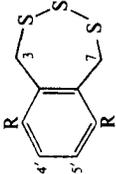
Unterhalb der Aufspaltungstemperatur des Tieftemperaturprozesses sind alle konformativen Umwandlungen des Siebenringes 'eingefroren' und die PR-Spektren sind Abbilder der Topographie der beiden stabilen Konformationen. Aufgrund der Spektren müssen beide Konformere symmetrisch bezüglich eines durch das mittlere Schwefelatom und die Mitte des Benzolkernes verlaufenden Symmetrieelementes sein. Sie können also nur Sessel-, Wannen- oder Twistkonformation haben. Im Falle der Benzocycloheptene verwendeten wir zur Unterscheidung dieser Konformationen folgende Kriterien: (1) Die Größe der Aufspaltung des PR-Signals der Liganden an Ringposition 5 und (2) die Größe der vicinalen Kopplungskonstanten zwischen den zum Phenylkern  $\alpha$ - und  $\beta$ -ständigen Protonen. Diese Kriterien sind im Falle der Trithia-Verbindungen nicht anwendbar, da die entsprechenden Ringglieder S-Atome sind. Die Abschätzung des Ringstromeinflusses auf die Chemische Verschiebung der PR-Signale der geminalen Protonen in  $\alpha$ -Stellung zum Phenylkern ergab für Sessel-, Wannen- und Twistkonformation keine signifikanten Unterschiede. Eine eindeutige Unterscheidung dieser drei Konformationen ist daher allein anhand der PR-Spektren nicht möglich. In Analogie zu den Verhältnissen bei den Benzocycloheptenen nehmen wir jedoch an, daß der Hochtemperaturprozess mit einer der Versionsumwandlungen und der Tieftemperaturprozess mit der Pseudorotation identisch ist. Aus dieser Zuordnung folgt, daß das bei Zimmertemperatur 'starre' Konformere Sesselform haben muß.\* Das 'flexible' Konformere kann dann Wannen- oder Twistform besitzen.

### Die Zeitabhängigkeit der Protonenresonanzen

Die  $\Delta G^\ddagger$ -Werte der 4.5.6-Trithiabenzocycloheptene (**2** und **3**) sind hinreichend groß, so daß Versuche zur Reindarstellung oder Anreicherung der Konformeren Aussicht auf Erfolg bieten sollten. Gelingt es, ein Konformeres zu isolieren, so besteht die Möglichkeit, die Geschwindigkeit der Version direkt zu messen und die

\* Würde dem bei Raumtemperatur starren Konformeren Wannen- oder Twistform zugeordnet, so müßte bei dieser Temperatur die Pseudorotation bereits eingefroren sein; der Tieftemperaturprozess entspräche in diesem Fall einem Versionsübergang.

TABELLE 1. FÜR TRITHIABENZOCYCLOHEPTENE PR-SPEKTROSKOPISCH BESTIMMTE DATEN UND DARAUSS BERECHNETE AKTIVIERUNGSPARAMETER

		Ausgew. Signale	Besetzungs- verhältnis Sessel (S) Wanne (W)	$\Delta G_0$ (kcal/Mol)	$\Delta v$ (Hz)	J (Hz)	$\vartheta_a$ (°K)	$b_E/\Delta v$	$k_a$ (Hz)	$\Delta G_a^*$ (kcal/Mol)	Lsg- mittel	Spektr. Nr.
(1)	R = H	H(3,7)	85 : 15	1,03	69,1 (S) ~20,0 (W)	14,6 ~15	367 <sup>a</sup> ~200	0,05	170 <sup>a</sup>	17,9 <sup>a</sup> ~10	HCB <sup>c</sup> CS <sub>2</sub>	0262A and B
(2)	R = OCH <sub>3</sub>	H(4,5') H(3,7)	80 : 20 80 : 20	0,82	19,6 33,6 (S) 34,0 (W)	— 14,5 13,5	361 ± 3 391 <sup>b</sup> 215 ± 5	0,06 0,06 0,40	9 100 <sup>b</sup> 98	19,7 ± 0,2 (V) 19,5 <sup>b</sup> (V) 10,5 ± 0,3 (P)	HCB <sup>c</sup> HCB <sup>c</sup> CS <sub>2</sub>	0263 A, B, C and D
(3)	R = CH <sub>3</sub>	H(4,5') H(3,7)	45 : 55 45 : 55	0,19	21,6 31,0 (S) 19,3 (W)	— 15,1 12,0	384 ± 4 389 <sup>b</sup> 225 ± 5	0,06 0,07 0,10	34 95 <sup>b</sup> 61	20,0 ± 0,2 (V) 19,5 <sup>b</sup> (V) 11,2 ± 0,3 (P)	HCB <sup>c</sup> HCB <sup>c</sup> CS <sub>2</sub>	0264
(4)	R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H(3,7)	69 : 31	0,50	26,0 (S) 22,2 (W)	15,0 11,4	419 <sup>b</sup> 228 ± 5	0,15 0,10	73 <sup>b</sup> 51	21,2 <sup>b</sup> 11,4 ± 0,3 (P)	HCB <sup>c</sup> CS <sub>2</sub>	0265 A, B, C and D

<sup>a</sup> Die Signale von H(3,7) wurden unterhalb der Aufspaltungstemperatur  $\vartheta_a$  näherungsweise wie ein AB-Quartett ausgewertet.

<sup>b</sup> Näherungswerte <sup>c</sup> Hexachlorobutadien

$\Delta G_0$  = freie Konformationenthalpie des Wannenkonglomerats (25°C)

$\Delta v$  = Chemische Verschiebung der Signale geminaler Protonen, Meßfrequenz 100 MHz

J = geminale Kopplungskonstante

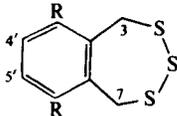
$\vartheta_a$  = Aufspaltungstemperatur

$b_E$  = Eigenbreite

$k_a$  = Geschwindigkeitskonstante für  $\vartheta = \vartheta_a$

$\Delta G_a^*$  = freie Aktivierungsenthalpie für  $\vartheta = \vartheta_a$

TABELLE 2. FREIE AKTIVIERUNGSENTHALPIE  $\Delta G_V^*$ , AKTIVIERUNGSENTHALPIE  $\Delta H_V^*$  UND AKTIVIERUNGSENTROPIE  $\Delta S_V^*$  DER VERSION (V) VON TRITHIABENZOCYCLOHEPTENEN, BESTIMMT MIT HILFE DER ZEITABHÄNGIGKEIT DER PROTONENRESONANZEN. (LÖSUNGSMITTEL: CS<sub>2</sub>)

	R = OCH <sub>3</sub> (2)	R = CH <sub>3</sub> (3)	R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (4)
			
Ausgewertete Signale	H(4'.5')	H(4'.5')	H(3.7)
Temperaturbereich der Messungen (°C)	-7,7 bis -26,5	-3,1 bis 20,7	+6,2 bis -4,4
Umwandlung	S $\rightleftharpoons$ W	W $\rightleftharpoons$ S	W $\rightleftharpoons$ S
Gleichgewichtskonst.	0,127 (-20°C)	0,832 (-10°C)	2,656 (0°C)
Geschwindigkeitskonstante $k_A$	$4,64 \times 10^{-5}$ (-20°C)	$2,45 \times 10^{-4}$ (-10°C)	$5,60 \times 10^{-4}$ (0°C)
Halbwertszeit $\tau_{1/2}$	28,0 min (-20°C)	21,4 min (-10°C)	15,4 min (0°C)
$\Delta G_V^*$ (kcal/Mol)	$19,8 \pm 0,3$ (-20°C)	$19,7 \pm 0,1$ (-10°C)	20,0 (0°C)
$\Delta H_V^*$ (kcal/Mol)	$21,7 \pm 4,2$ (-20°C)	$20,1 \pm 1,4$ (-10°C)	
$\Delta S_V^*$ (cal/Mol.grad)	$8 \pm 16$ (-20°C)	$2 \pm 5$ (-10°C)	

mit Hilfe der Signalform-('line-shape'-)Methode ermittelten  $\Delta G_V^*$ -Werte auf einem zweiten unabhängigen Wege zu bestimmen.

Für 2 und 3 sind bei 0°C für die Lebensdauer eines Konformeren maximal 30 min zu erwarten. Daher verzichteten wir auf Versuche zur Anwendung chromatographischer Methoden zur Trennung der Konformeren. Wir versuchten vielmehr, durch geeignete Kristallisationsmethoden eine Anreicherung oder Trennung zu erzielen.

Das Kristallisationsverhalten von Stereoisomeren spricht bekanntlich sehr stark auf strukturelle Unterschiede an. Ist der Unterschied der Gitterenergien beider Konformeren wesentlich größer als der Stabilitätsunterschied der beiden Konformeren in Lösung, sollte unter geeigneten Versuchsbedingungen ein Konformerer bevorzugt auskristallisieren, wobei sich das Konformerengleichgewicht nachstellt und so nach Art einer asymmetrischen Umlagerung 2. Art<sup>11</sup> die Gesamtmenge der gelösten Substanz in ein reines kristallines Isomeres übergeführt wird.

Die bei wiederholten Kristallisationsversuchen erhaltenen Kristalle zeigten stets den gleichen Schmelzpunkt und die gleiche Kristallform. Die Kristallisation erfolgte bei erhöhten Temperaturen zudem wesentlich besser als bei Raumtemperatur. Daher vermuteten wir, daß im Kristallverband ein Konformerer der 4.5.6-Trithia-1.2-benzocycloheptene vorläge.

Die experimentelle Überprüfung dieser Annahme ergab positive Resultate: Die bei  $-40^{\circ}\text{C}$  hergestellten und sofort PR-spektroskopisch vermessenen Lösungen zeigten nur die Signale *eines* Konformeren. Nach einiger Zeit erscheinen im PR-Spektrum auch die Signale des zweiten Konformeren (siehe Abb. 2). Die relativen Intensitäten dieser Signale nehmen in Abhängigkeit von der Zeit zu und nähern sich asymptotisch Grenzwerten, welche den Gleichgewichtskonzentrationen der beiden Konformeren in Lösung bei der Meßtemperatur entsprechen. Die Zeitabhängigkeit des Konzentrationsverhältnisses der beiden Konformeren folgt einem Zeitgesetz 1. Ordnung. Die Halbwertszeit der Gleichgewichtseinstellung ist erwartungsgemäß bei **2**, **3** und **4** verschieden. Sie beträgt bei  $0^{\circ}\text{C}$  2 min für **2** und 15 min für **4**. Läßt man durch Zugabe von Cyclohexan und Animpfen die Substanz aus der Lösung auskristallisieren, gießt die Mutterlauge ab und löst die Substanz erneut bei tiefen Temperaturen, so zeigt die Lösung wiederum nur die Signale eines Konformeren. Die Gleichgewichtseinstellung ist also umkehrbar.

Wie aus den Spektren ersichtlich ist, kristallisiert beim Dimethoxyderivat **2** (Spektrum Nr. 0263D) das 'starre' Konformere, dem wir die Sesselform zugeordnet haben. Bei der Dimethylverbindung (**3**) und dem Diphenylderivat (**4**) (Abb. 2 und Spektrum Nr. 0265D) kristallisiert hingegen das 'flexible' Konformere, dem wir die Wannenförmigkeit zuschreiben. Bei **2** und **3** liegen also im Kristallzustand jeweils die auch in Lösung stabileren Konformeren vor, bei **4** hingegen das in Lösung weniger stabile. Beim Grundkörper **1** konnte bislang experimentell nicht geklärt werden, ob im Kristallzustand ebenfalls nur ein Konformeres vorliegt, weil die Löslichkeit und Auflösungsgeschwindigkeit der Kristalle bei der erforderlich niedrigen Lösetemperatur zu gering ist.

Wir haben die Zeitabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses geeigneter PR-Signale der Konformeren für die substituierten Trithiabenzocycloheptene (**2**, **3** und **4**) bei jeweils mehreren Temperaturen gemessen. Der formelmäßige Zusammenhang zwischen der Zeitabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses und den Geschwindigkeitskonstanten der Version folgt dem von Mannschreck in Lit. 12 allgemein abgeleiteten Ausdruck für Äquilibrierungsprozesse.

Die für das Dimethoxyderivat (**2**) und das Dimethylderivat (**3**) mit Hilfe der Äquilibrierungsmethode und die mit der 'line-shape'-Methode erhaltenen  $\Delta G_{\text{V}}^{\ddagger}$ -Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenze überein. Bei beiden wird auch der gleiche kinetische Prozess beobachtet: Die Version der Sessel- in die Wannenkongformation.\*

Bei der Diphenylverbindung (**4**) sollten sich die nach beiden Methoden bestimmten Werte der freien Aktivierungsenthalpie um die freie Konformationsenthalpie der Konformeren unterscheiden, denn aus der Linienform wird die Umwandlung von der Sessel- in die Wannenkongformation bestimmt, mit der Äquilibrierung dagegen der umgekehrte Prozess. Da der  $\Delta G_{\text{V}}^{\ddagger}$ -Wert jedoch nur durch Äquilibrierung ermittelt werden konnte, ließ sich dieser Befund nicht nachprüfen.  $\Delta G_{\text{V}}^{\ddagger}$  wurde zu 20,0 kcal/Mol bestimmt, dieser Wert ist denjenigen, die für die Verbindung **2** und **3** erhalten wurden, sehr ähnlich (vgl. Tabelle 2).

\* Dies gilt natürlich nur unter der Voraussetzung, daß unsere Zuordnung richtig ist und das 'flexible' Konformere tatsächlich Wannenkongformation und nicht Twistkongformation hat.

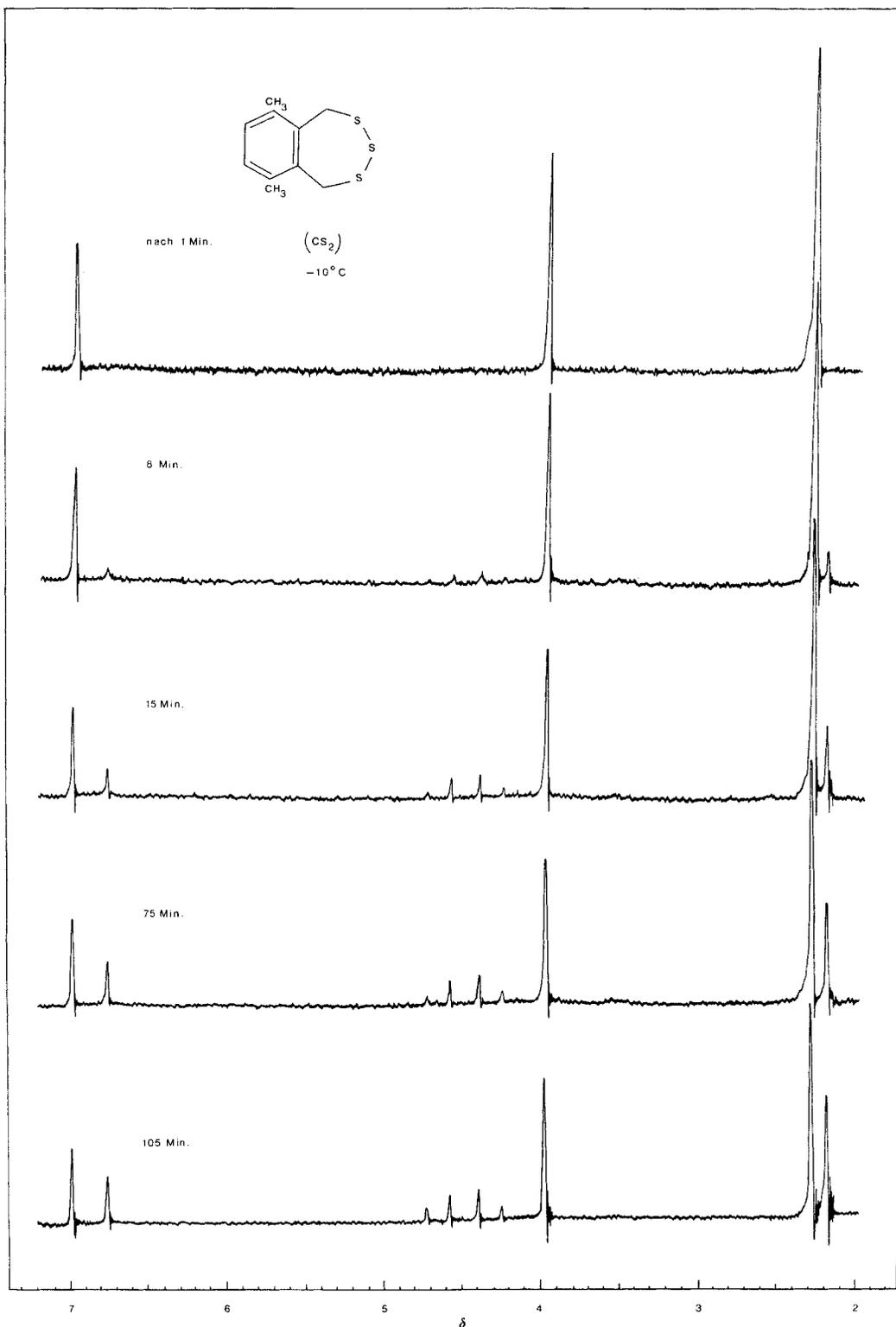


ABB. 2. PR-Spektren des 3',6'-Dimethyl-4.5.6-trithia-1.2-benzocyclohepten-(1) (3), aufgenommen 1,8, 15, 75 und 105 Minuten nach dem Auflösen in  $\text{CS}_2$  bei  $-40^\circ\text{C}$ , Meßtemperatur  $-10^\circ\text{C}$ , Meßfrequenz 100 MHz.

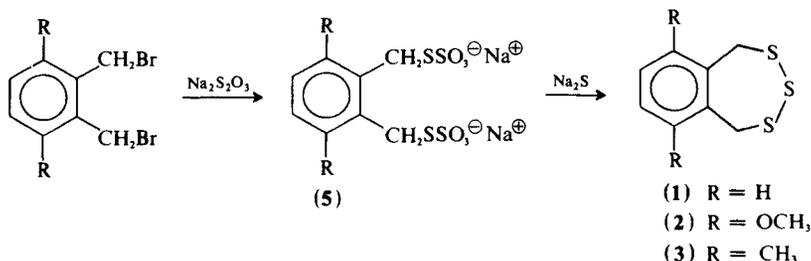
Die aus der Äquilibrierung der Trithiabenzocycloheptene (**2** und **3**) bestimmten Werte der Aktivierungsenthalpie  $\Delta H_V^\ddagger$  und der Aktivierungsentropie  $\Delta S_V^\ddagger$  der Version sind mit großen Fehlern behaftet (siehe Tabelle 2). Dies ist besonders darauf zurückzuführen, daß die Auflösengeschwindigkeit und die Löslichkeit der Substanzen bei Temperaturen unterhalb  $0^\circ\text{C}$  stark abnimmt. Infolgedessen konnten die Messungen jeweils nur in einem engen Temperaturbereich durchgeführt werden. Außerdem beträgt der Wert der Gleichgewichtskonstanten  $K$  im Fall des Dimethoxyderivats (**2**) weniger als 0,13, so daß die Äquilibrierung zu nur geringen Änderungen der Signalintensitäten führt.

Die gefundenen  $\Delta H_V^\ddagger$ - und  $\Delta S_V^\ddagger$ -Werte werden aus diesen Gründen nicht diskutiert.

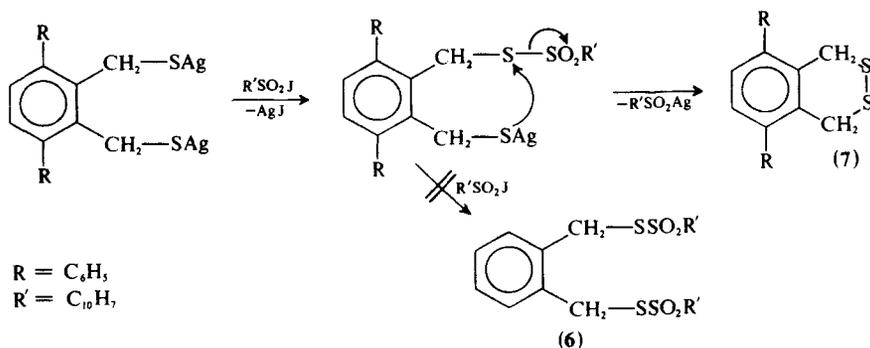
## EXPERIMENTELLER TEIL

### Herstellung der Substanzen

Die Herstellung des 4.5.6-Trithia-1.2-benzocycloheptens-(1) (**1**) sowie des Dimethoxyderivates (**2**) und des Dimethylderivates (**3**) erfolgte ausgehend von den entsprechenden *o*-Bis-brommethylbenzolen nach der Methode von Milligan und Swan.<sup>13</sup> Die Dibromide reagieren mit Natriumthiosulfat in 40%igem Äthanol unter Bildung der Dinatrium-bis-thiosulfonate (Bunte-Salze) (**5**). Diese können durch Umsetzung mit Natriumsulfid in wässriger Lösung in die Trisulfide (**1** bis **3**) übergeführt werden.



Das Diphenylderivat (**4**) konnte auf diesem Wege nicht hergestellt werden, da 2'.3'-Bis-brommethyl-*p*-terphenyl mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  weder in wässrigem Äthanol noch in den Gemischen Tetrahydrofuran/Wasser, Dioxan/Wasser, Dimethylsulfoxid/Wasser noch in Formamid oder Tetramethylharnstoff umgesetzt werden konnte. Auch die mit Sulfidionen analog den Bunte-Salzen reagierenden<sup>14</sup> Bis-thiosulfonsäureester (**6**) konnten nicht erhalten werden. Bei der Umsetzung des Silbermercaptids des 2'.3'-Bis-mercapto-methyl-*p*-terphenyls mit Naphthalin-2-sulfojodid in Äther nach Lit.<sup>15</sup> wurden statt des erwarteten Thiosulfonats (**6**) mit etwa 60% iger Ausbeute das 3'.6'-Diphenyl-4.5-dithia-1.2-benzocyclohexen-(1) (**7**) erhalten. Anscheinend reagiert der zunächst gebildete Halbesther sehr leicht intramolekular zum Disulfid.



Auch bei der Umsetzung des Dimercaptans mit  $\text{SO}_2$  und Diphenyldiazomethan nach Lit. 16 wurde als einziges Reaktionsprodukt das Disulfid isoliert. Die Herstellung des Trisulfides gelang schließlich durch Umsetzung des Dimercaptans mit  $\text{SCl}_2$  in Äther. Auch bei dieser Reaktion entstehen stets größere Mengen von Polymeren, das monomere Disulfid sowie eine bei  $218^\circ$  schmelzende Verbindung, deren Struktur nicht aufgeklärt wurde. Bei dem Versuch, die disubstituierten Trisulfide aus Lösung zur Kristallisation zu bringen, wurden zunächst nur zähe Öle oder Gläser erhalten. Kristallisationsversuche aus der Schmelze verliefen ebenfalls negativ. Eingehende Untersuchungen ergaben, daß diese Substanzen durch sehr langsames Abkühlen der bei  $+60^\circ\text{C}$  gesättigten Lösungen in unpolaren Lösungsmitteln kristallin erhalten werden können.

### Beschreibung der Versuche

#### PR-Spektren

Die PR-Spektren wurden mit einem Varian-Gerät HA-100 bei 100 MHz aufgenommen. Die Temperatureichung und -kontrolle erfolgte in der üblichen Weise mit einer Varian-Methanolprobe bzw. Äthylenglykolprobe. Die verwendete Eichgerade wurde mittels geeichter Thermometer und Thermoelemente und durch Beobachtung der Änderung des PR-Spektrums flüssiger Kristalle am Klärpunkt, der sehr genau bestimmt wurde, überprüft.<sup>3</sup> Zur quantitativen Auswertung der PR-Spektren, die während des Äquilibrierungsprozesses aufgenommen wurden, verwendeten wir im wesentlichen die in Lit. 12 angegebenen Auswerteverfahren.

Lediglich bei der Diphenylverbindung (4) konnte die dort benutzte Integration auf elektronischem Wege nicht zuverlässig durchgeführt werden. Als Maß für die Linienintensität verwendeten wir daher bei (4) das Produkt aus Höhe und Halbwertsbreite des Signals. Statt der in Lit. 12 angegebenen graphischen Auswertemethoden wendeten wir numerische an, wodurch subjektive Fehler vermieden werden.

#### Substanzen

4.5.6-Trithia-1.2-benzocyclohepten-(1) (1). 16,5 g (100 mMol) o-Xylylendibromid und 50 g (200 mMol)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , gelöst in 40 ml Äthanol und 60 ml Wasser werden 60 min auf  $75^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 12 g (50 mMol)  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , gelöst in 100 ml Wasser, hinzugefügt und bei Raumtemperatur 2 bis 3 h lang gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, getrocknet und das Trisulfid im Ölpumpenvakuum heraussublimiert. Ausbeute: 6 bis 8 g (30 bis 40% d.Th.) farblose, stark lichtbrechende Blättchen vom Smp. =  $104^\circ\text{C}$  (Cyclohexan).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{S}_3$ (200,34)	Ber. C 47,95 H 4,02 S 48,01
	Gef. C 47,53 H 4,02 S 48,35

3'.6'-Dimethoxy-4.5.6-trithia-1.2-benzocyclohepten-(1) (2). 2.3-Bis-(hydroxymethyl)-hydrochinondimethyläther—Zu einer siedenden Suspension von 8 g (120 mMol)  $\text{LiAlH}_4$  in 300 ml abs. Tetrahydrofuran (THF) werden mittels eines Heißeextraktors 17,6 g (85 mMol) 3'.6'-Dimethoxyphthalsäureanhydrid<sup>17</sup> zugefügt und die Reaktionsmischung weitere 18 h zum Sieden erhitzt. Nach 72-stündigem Stehenlassen bei Raumtemperatur wird der  $\text{LiAlH}_4$ -Überschuß mit Aceton zersetzt. Der Ansatz wird in 57 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 250 g Eis eingegossen, das THF abgedampft und die zurückbleibende wässrige Suspension mit  $\text{CHCl}_3$  ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte werden mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung sowie mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Ausbeute: 11,4 g (81% d.Th.) Nadeln vom Smp. =  $146$  bis  $147^\circ\text{C}$  (aus  $\text{CHCl}_3$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (198,22)	Ber. C 60,59 H 7,13
	Gef. C 60,56 H 6,97

2.3-Bis-(brommethyl)-hydrochinondimethyläther—Zu einer Suspension von 9,8 g (49 mMol) 2.3-Bis-(hydroxymethyl)-hydrochinondimethyläther in 100 ml abs. Benzol werden bei  $25^\circ\text{C}$  8,9 g (50 mMol)  $\text{PBr}_3$ , gelöst in 25 ml Benzol und 0,1 ml Pyridin zugetropft. Dann wird 4 h zum Sieden erhitzt, die Benzolphase abgetrennt, mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen und eingedampft. Ausbeute: 14,3 g (90% d.Th.) Nadeln vom Smp. =  $153^\circ\text{C}$  (aus Ligroin).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_2$ (324,03)	Ber. C 37,07 H 3,73
	Gef. C 37,55 H 3,30

3'-6'-Dimethoxy-4.5.6-trithia-1.2-benzocyclohepten-(1) (2). 3,2 g (10 mMol) 2.3-Bis-(brommethyl)-hydrochinondimethyläther und 5,0 g (20 mMol)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  werden in 10 ml Äthanol und 7,5 ml Wasser 90 min lang auf 75°C erhitzt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand in 25 ml 0,25 m Phosphatpuffer ( $\text{P}_\text{H} = 8$ ) aufgenommen und mit etwas Benzol ausgeschüttelt. Die Bunte-Salz-Lösung wird mit 3 ml 'Formalin' versetzt und mit 25 ml Benzol überschichtet. Dann werden unter Argon 2,5 g (10 mMol)  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , gelöst in 10 ml Wasser, innerhalb von 15 min zugetropft. Dabei wird die Reaktionsmischung heftig gerührt und der  $\text{P}_\text{H}$ -Wert mit 30%-iger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  auf 8 gehalten. Es wird 1 h bei Raumtemperatur nachgerührt, die Benzolphase abgetrennt, mit NaCl-Lösung gewaschen, über Siccon getrocknet und vorsichtig eingedampft. Der Rückstand wird durch sehr langsames Abkühlen (0,1°C/1 h) der bei +60°C gesättigten Lösung in Petroläther (60 bis 70°) zur Kristallisation gebracht und aus Petroläther umkristallisiert. Die erhaltenen Kristalle werden chromatographisch (Kieselgel MN 0,05 bis 0,2 mm, Benzol) gereinigt und nochmals aus Petroläther umkristallisiert. Ausbeute: 1,1 g (41% d.Th.), farblose Nadeln vom Smp. = 119°C.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{S}_3\text{O}_2$ (260,40)	Ber. C 46,13 H 4,65 S 36,94
	Gef. C 46,10 H 4,69 S 37,55

3'-6'-Dimethyl-4.5.6-trithia-1.2-benzocyclohepten-(1) (3). 2,2 g (7,3 mMol) 2.3-Bis-(brommethyl)-*p*-xylo<sup>18</sup> werden durch Umsetzung mit 3,75 g (15 mMol)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und 1,8 g (7,5 mMol)  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , wie vorstehend beschrieben, in das Trisulfid übergeführt. Ausbeute: 0,65 g (32% d.Th.), farblose Blättchen vom Smp. = 103 bis 104°C.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{S}_3$ (228,40)	Ber. C 52,60 H 5,30 S 42,11
	Gef. C 52,60 H 5,41 S 42,00

3'-6'-Diphenyl-4.5.6-trithia-1.2-benzocyclohepten-(1) (4). 2'.3'-Bis-(hydroxymethyl)-*p*-terphenyl—29,5 g (100 mMol) *p*-Terphenyl-2'.3'-dicarbonsäureanhydrid<sup>19</sup> werden in der oben beschriebenen Weise mit 11,4 g (300 mMol)  $\text{LiAlH}_4$  in 150 ml abs. THF reduziert. Das Rohprodukt wird aus Äther, Cyclohexan sowie 80%-igem Äthanol umkristallisiert. Ausbeute: 16,2 g (55% d.Th.) Nadeln vom Smp. = 161°C.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (290,34)	Ber. C 82,73 H 6,25
	Gef. C 82,98 H 6,40

2'.3'-Bis-(brommethyl)-*p*-terphenyl—14,5 g (50 mMol) 2'.3'-Bis-(hydroxymethyl)-*p*-terphenyl werden durch Umsetzung mit 9,2 g (36 mMol)  $\text{PBr}_3$  und 0,1 ml Pyridin in 150 ml abs. Benzol wie oben beschrieben in das Dibromid überführt. Das Rohprodukt wird aus  $\text{CHCl}_3$ /Petroläther sowie aus Cyclohexan umkristallisiert. Ausbeute: 15,5 g (74% d.Th.) Kristalle vom Smp. = 162°C.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Br}_2$ (416,17)	Ber. C 57,71 H 3,88
	Gef. C 57,76 H 4,21

2'.3'-Bis-(mercaptomethyl)-*p*-terphenyl—7,0 g (70 mMol) frisch bereitetes Na-Thiolacetat und 14,1 g (34 mMol) 2'.3'-Bis-(brommethyl)-*p*-terphenyl werden in 50 ml Äthanol unter Argon 2 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung in Wasser eingegossen, das abgeschiedene rohe Bisthiolacetat in Benzol aufgenommen, mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen und vorsichtig eingedampft. Es wird durch 2-stündiges Erhitzen in 50 ml 1%-iger methanolischer Natrium-methylat-Lösung zum Dimercaptan umgeestert. Dieses wird aus der auf -15°C gekühlten Lösung mit Wasser ausgefällt und aus 80%-igem Äthanol umkristallisiert. Ausbeute: 10,3 g (94% d.Th.) Smp. = 122 bis 124°C. Das Dimercaptan wurde mit überschüssigem  $\text{FeCl}_3$  in Äther zum monomeren cyclischen Disulfid oxidiert. Ausbeute: 60% d.Th. Schmp. 131°C (aus Hexan nach chromatographischer Reinigung).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{S}_2$ (320,48)	Ber. C 74,96 H 5,03 S 20,01
	Gef. C 74,70 H 5,17 S 20,22

3'-6'-Diphenyl-4.5.6-trithia-1.2-benzocyclohepten-(1) (4). 14,9 g (43 mMol) 2'.3'-Bis-(mercaptomethyl)-*p*-terphenyl werden in 200 ml absolutem Äther suspendiert. Zu der auf 0°C gekühlten, heftig gerührten Suspension werden innerhalb von 3 h aus einem auf -30°C gekühlten Dosiertrichter 4,5 g (44 mMol) frisch destilliertes  $\text{SCl}_2$ , gelöst in 55 ml Äther, zugetropft, 1 Std. lang bei Raumtemperatur gerührt und der gebildete Niederschlag (5,6 g) abgesaugt. Die Mutterlauge wird mit 20 ml Äthanol versetzt, nach kurzem Stehenlassen mit Wasser, NaCl-Lösung,  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung, NaCl-Lösung und Wasser gewaschen,

getrocknet und mit Aktivkohle geklärt. Die Lösung wird eingedampft und der Rückstand (7,7 g) an einer Kieselgelsäule von  $40 \times 1500$  mm mit Benzol/Petroläther (3:1) in Portionen von 1 g chromatographisch aufgetrennt. Die nach Ausweis des Dünnschichtchromatogramms (Kieselgel G, 2 h bei  $110^\circ\text{C}$  aktiviert/Benzol) überwiegend die Komponente mit dem  $R_f$ -Wert 0,70 enthaltenden Fraktionen werden vereinigt und eingedampft. Der Eindampfrückstand (5,4 g) wird in 10 ml siedendem  $\text{CS}_2$  gelöst. Beim Abkühlen kristallisiert ein Nebenprodukt (weiße Nadelchen vom Smp.  $218^\circ\text{C}$ ) aus. Das Filtrat wird eingedampft und in der eben notwendigen Menge Cyclohexan von  $60^\circ\text{C}$  gelöst. Durch sehr langsames ( $0,1^\circ\text{C/h}$ ) Abkühlen werden 1,0 g gelbliche Kristallblöcke vom Smp.  $141^\circ\text{C}$  erhalten. Eine weitere Fraktion von 2,9 g (Smp. = 135 bis  $138^\circ\text{C}$ ) fällt beim Einengen der Mutterlauge an. Das so erhaltene Rohprodukt wurde nochmals chromatographisch gereinigt und bis zur Konstanz des Smp. aus Cyclohexan umkristallisiert. Ausbeute: 3,4 g (22% d.Th.), Smp. =  $143^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{S}_3$  (352,54) Ber. C 68,14 H 4,58 S 27,29  
Gef. C 68,77 H 4,69 S 27,12

## LITERATURVERZEICHNIS

1. K. v. Bredow, H. Friebolin und S. Kabuß, *Org. Magn. Resonance* **2**, 43 (1970).
2. Teil der Dissertation von K. v. Bredow, Freiburg/Br. 1969.
3. Teil der Dissertation von A. Jaeschke, Freiburg/Br. 1969.
4. S. Kabuß, A. Lüttringhaus, H. Friebolin, H. G. Schmid und R. Mecke, *Tetrahedron Letters* 719 (1966).
5. S. Kabuß, H. G. Schmid, H. Friebolin und W. Faißt, *Org. Magn. Resonance* **1**, 451 (1969).
6. S. Kabuß, H. G. Schmid, H. Friebolin und W. Faißt, *Org. Magn. Resonance* **2**, 19 (1970).
7. E. Grunwald und E. Price, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3139 (1965).
8. S. Kabuß, A. Lüttringhaus, H. Friebolin und R. Mecke, *Z. Naturforsch.* **21b**, 320 (1966).
9. A. Jaeschke, H. Muensch, H. G. Schmid, H. Friebolin und A. Mannschreck, *J. Mol. Spectry.* **31**, 14 (1969).
10. R. J. Kurland, M. B. Rubin und W. B. Wise, *J. Chem. Phys.* **40**, 2426 (1964).
11. M. M. Jamison und E. E. Turner, *J. Chem. Soc.* 437 (1942).
12. A. Mannschreck, A. Mattheus und G. Rissmann, *J. Mol. Spectry.* **23**, 15 (1967).
13. B. Milligan und J. M. Swan, *J. Chem. Soc.* 2901 (1965).
14. D. Buckman und L. Field, *J. Org. Chem.* **32**, 454 (1967).
15. D. T. Gibson, C. J. Miller und S. Smiles, *J. Chem. Soc.* **127**, 1821 (1925).
16. H. Kloosterziel, J. S. Boerema und H. J. Backer, *Rec. Trav. Chim.* **72**, 612 (1953).
17. G. O. Graves, R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **45**, 2439 (1923).
18. E. Buchta, G. Loew, *Liebigs Ann. Chem.* **597**, 123 (1955).
19. K. Alder, M. Schumacher, *Liebigs Ann. Chem.* **571**, 87 (1950).