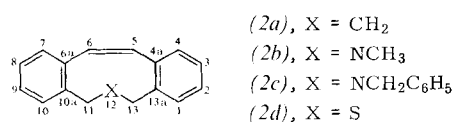
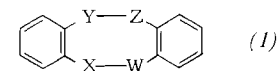


Konformationsuntersuchungen an Aza- und Thia-Derivaten von 12,13-Dihydro-11H-dibenzo[a,e]cyclononen

Von W. David Ollis und J. Fraser Stoddart^[*]

Die Erkenntnis^[1-2], daß viele heterocyclische „6,8,6“-Systeme (1) in Lösung in diastereomeren Sessel-^[3] oder Boot-Konformationen^[3] vorliegen, hat uns zur Untersuchung verwandter „6,9,6“-Systeme (2) angeregt.



Das *N*-Benzyl-Derivat 12-Benzyl-12,13-dihydro-11H-12-azadibenzo[a,e]cyclononen (2c) (Fp = 109–111 °C) wurde auf dem gleichen Weg^[4] wie das *N*-Methyl-Derivat (2b) durch Stevens-Umlagerung und anschließende Hofmann-Eliminierung dargestellt. Das Thia-Derivat (2d) (Fp = 101–103 °C) synthetisierten wir in drei Schritten: 1. photochemische Umwandlung von *trans*-2,2'-Stilbendimethanol^[5] in das *cis*-Isomere (Fp = 113–114 °C), 2. Überführung mit PBr₃ in *cis*-2,2'-Bis-(brommethyl)stilben (Fp = 125–127 °C), 3. Ringschluß mit Na₂S · CH₃OH zu (2d).

Die temperaturabhängigen ¹H-NMR-Spektren des Aza-Derivats (2b) (Tabelle 1) sind typisch für diese Stoffklasse und lassen erkennen, daß in Lösung zwei diastereomere Konformationen populiert sind. Bei tiefen Temperaturen geben die 11-CH₂- und 13-CH₂-Protonen 1. ein AB-System, das einer relativ starren Konformation zugeordnet werden kann, und 2. ein Singulett, das auf eine schnell invertierende Konformation

lett. Die beiden Vorgänge [(2b) siehe Tabelle 1; ΔG[‡] = 15.4 bis 15.9 bzw. 16.3 kcal/mol] sind mit einer Linienformanalyse untersucht worden^[11].

Konformationsanalyse und Berechnung der Spannungsenergie deuten auf fünf Konformationstypen: 1. eine relativ starre Sesselform [C, (3), C_s-Symmetrie], 2. eine Bootform [B, (4), C_s-Symmetrie], 3. eine Twist-Bootform [TB, (5), C₂-Symme-

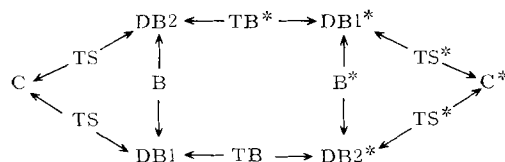
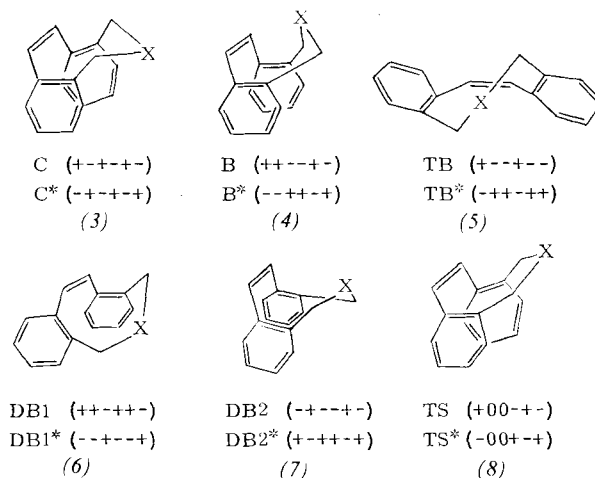


Abb. 1. Konformationsänderungen der Hetero-Derivate (2b)–(2d) von 12,13-Dihydro-11H-dibenzo[a,e]cyclononen (2a). Die Bezeichnung [1] der Torsionswinkel bezieht sich auf die Bindungen 13a-13, 13-12, 12-11, 11-10a, 6a-6 und 5-4a.

Tabelle 1. Änderungen des 100-MHz-¹H-NMR-Spektrums und Aktivierungsparameter für die Konformationsänderungen der Verbindungen (2b)–(2d) in CDCl₃.

| Verb. | Gruppe | T [°C] | Chem. Verschiebung [τ] [a] Kopplungskonstante [Hz] | Am Austausch beteiligte Seiten [a] | ΔG [‡] [kcal/mol] | Vorgang | Rel. Population p ₁ p ₂ |
|-------|---|--------|---|--|-------------------------------|----------------------|--|
| (2b) | <i>N</i> -Methyl | -30 | 7.62 (A), 7.70 (B) | A → B A1 → A2 B1 → B2 A1 ↔ B1 | 15.4 | C → Boot | 0.905 0.095 |
| | | +68 | 7.64 (AB) | | | | |
| | 11-CH ₂ , 13-CH ₂ | -30 | 5.82 (A1), 6.22 (B1), J = 13.9, 6.23 (AB2) | | 15.9 16.3 | C → Boot C ↔ C* | 0.905 0.095 |
| | | +30 | 5.86 (A12), 6.26 (B12), J = 13.9, 6.12 (AB12) | | | | |
| (2c) | <i>N</i> -α-Benzyl | -20 | 6.23 (A), 6.48 (B) | A → B A1 → A2 B1 → B2 A1 ↔ B1 | 14.9 14.9 | C → Boot C → Boot | 0.86 0.14 0.86 0.14 |
| | | +45 | 6.28 (AB) | | | | |
| | 11-CH ₂ , 13-CH ₂ | -20 | 5.84 (A12), 6.08 (B12), J = 13.9, 6.17 (AB2) | | 16.1 | C ↔ C* | |
| | | +45 | 6.08 (AB12) | | | | |
| (2d) | 11-CH ₂ , 13-CH ₂ | -10 | 5.93 (A1), 6.34 (B1), J = 14.2 | A1 ↔ B1 | 15.5 | C ↔ C* | |
| | | +40 | 6.16 (AB1) | | | | |

[a] Bei ungekoppelten Zweiteitensystemen werden die Seiten mit (A) und (B) bezeichnet; Seiten, die zwei zeitlich gemittelten Signalen entsprechen, werden (AB) genannt. Mit (A1), (B1), (A2) und (B2) werden die Seiten von Viereitensystemen bezeichnet, die zu zwei AB-Systemen gekoppelt sind; Seiten, die zwei zeitlich gemittelten Signalen entsprechen, werden (AB1) [Mittelwert von (A1) und (B1)], (A12) [Mittelwert von (A1) und (A2)] etc. genannt.

deutet. Beim Erwärmen kommt es zuerst zu einer Koaleszenz des AB-Systems und des Singulett; eine Koaleszenz bei weiterer Temperaturerhöhung ergibt schließlich ein scharfes Singu-

le, 4. asymmetrisch verzerrte Bootformen [DB, (6) und (7)], 5. eine Übergangsform [TS, (8), C_s-Symmetrie]. Nach Berechnungen der Spannungsenergie entsprechen die C- (3) und die DB-Konformationen (6) und (7) dem Grundzustand des Moleküls. Abbildung 1 verknüpft die Grundzustandskonformationen (C, DB1, DB2 und ihre enantiomeren oder degenerierten Partner C*, DB1*, DB2*) mit den Übergangsformen

[*] Prof. Dr. W. D. Ollis und Dr. J. F. Stoddart
 Department of Chemistry, The University
 Sheffield S3 7HF (England)

(B, TB, TS und B*, TB*, TS*). Dies gilt für die Verbindungen (2b)–(2d) (Abb. 1).

Wie Berechnungen der Spannungsenergie zeigen, liegen die DB-Konformationen (6) und (7) im Pseudorotationsdiagramm (Abb. 1), das die Beziehungen aller Bootformen^[3] innerhalb der Familie der flexiblen Bootformen wiedergibt, zwischen^[6] den B- (4) und TB-Konformationen (5). Die Identifizierung der beiden Grundzustandskonformationen [aufgrund der Tieftemperatur-¹H-NMR-Spektren der Aza-Derivate (2b) und (2c)] als C und DB illustriert, wie wichtig es ist, die temperaturabhängigen ¹H-NMR-Spektren im Zusammenhang mit Berechnungen der Spannungsenergie auszuwerten. Die gefundenen Ergebnisse für die Aza-Derivate (2b) und (2c) lassen sich gut korrelieren. Die N-Methyl-Protonen in (2b) und die α -Protonen der N-Benzylgruppe in (2c) bilden zusätzliche NMR-Sonden; für die gegenseitigen Umwandlungen der C- und der Boot-Konformationen ergab sich mit zwei unabhängigen Meßmethoden gute Übereinstimmung (Tabelle 1).

Die Konformationsanalyse des Thia-Derivats (2d) ergab in Verbindung mit Berechnungen der Spannungsenergie, daß die nichtbindenden Wechselwirkungen zwischen —S— und —CH=CH— die DB-Konformation gegenüber der C-Konformation (3) um 4.8 kcal/mol destabilisieren. Das ¹H-NMR-Spektrum von (2d) zeigt, daß nur die C-Konformation (3) nachweisbar populiert ist. Die beobachtete Freie Aktivierungsenergie ($\Delta G^\ddagger = 15.5$ kcal/mol) für die Inversion $C \rightleftharpoons C^*$ stimmt mit der berechneten Differenz der Spannungsenergien (16.1 kcal/mol) zwischen der C- (3) und der TS-Konformation (8) gut überein.

Eingegangen am 15. Juli 1974 [Z 80a]

CAS-Registry-Nummern:

(2b): 52826-37-6 / (2c): 52826-38-7 / (2d): 52826-39-8 /
trans-2,2'-Stilbendimethanol: 19132-49-1 / cis-2,2'-Stilbendimethanol:
19132-47-9 / cis-2,2'-Bis(brommethyl)stilben: 52826-40-1 /
PBr₃: 7789-60-8.

[1] R. Crossley, A. P. Downing, M. Nögrádi, A. Braga de Oliveira, W. D. Ollis u. I. O. Sutherland, J. C. S. Perkin I 1973, 105.

Sesseltyps. Ähnlich bezieht sich die Bezeichnung „Boot“ auf alle Konformationen innerhalb der Familie flexibler Bootformen. Die Bezeichnungen B, B*, TB, TB*, DB1, DB1*, DB2, DB2*, TS und TS* sind dagegen spezifisch [1].

[4] G. Wittig, H. Tenhaeff, W. Schoch u. G. Koenig, Liebigs Ann. Chem. 572, 1 (1951).

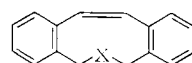
[5] E. D. Bergmann u. Z. Pelchowicz, J. Amer. Chem. Soc. 75, 4281 (1953).

[6] Zum Beispiel beim Thia-Derivat (2d): $\Phi_{12,13} = +48^\circ$ und $\Phi_{11,12} = -98^\circ$ in der DB1-Konformation (6).

Konformationsuntersuchungen an Aza- und Thia-Derivaten von 6,11,12,13-Tetrahydro-5H-dibenzo[a,e]cyclononen und 5,6,7,12,13,14-Hexahydrodibenzo[a,f]cyclodecen

Von W. David Ollis und J. Fraser Stoddart^[*]

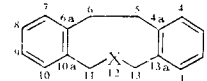
Die Überprüfung^[1] des Konformationsverhaltens der Dihydroverbindungen (1) mit neungliedrigem innerem Ring wurde auf die entsprechenden tetrahydrierten „6,9,6“-Systeme (2) und die „6,10,6“-Systeme (3) ausgedehnt. (2) und (3) verhalten sich völlig anders als (1).



(1a), X = NCH₃

(1b), X = NCH₂C₆H₅

(1c), X = S



(2a), X = NH

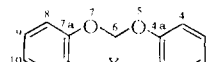
(2b), X = NCH₃

(2c), X = NCH₂C₆H₅

(2d), X = NCOCH₃

(2e), X = S

(2f), X = SO₂

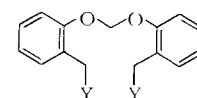


(3a), X = NCH₃

(3b), X = NCH₂C₆H₅

(3c), X = S

(3d), X = SO₂



(4a), Y = Br

(4b), Y = OH

Tabelle 1. Eigenschaften, Parameter des 100-MHz-¹H-NMR-Spektrums (in CDCl₃—CS₂ 1:1) und Freie Aktivierungsenergie für die Ringinversion (C₂-Sessel=C₂-Sessel*) der Verbindungen vom Typ (2) und (3) (T_c = Koaleszenztemperatur, $\nu_A - \nu_B$ = Differenz der chemischen Verschiebungen des H^A- und H^B-Protons).

| Verb. | Fp [°C] | Gruppe | $\nu_A - \nu_B$ [Hz] | J _{AB} [Hz] | T _c [K] | ΔG^\ddagger bei T _c [kcal/mol] |
|----------|---------|---|----------------------|----------------------|--------------------|---|
| (2b) | 63–65 | 11-CH ₂ , 13-CH ₂ | 20.5 | 13.5 | 214 | 9.8 |
| (2c) | 108–110 | N- α -Benzyl | 68.0 [a] | 12.5 [a] | 217 [a] | 10.4 [a] |
| (2d) [b] | 143–145 | 11-CH ₂ , 13-CH ₂ [c] | 230.0 | 13.5 | 215 | 9.8 |
| | | | 76.0 | 14.5 | 208 | 9.9 |
| (2e) | 110–111 | 11-CH ₂ , 13-CH ₂ | 25.8 | 13.5 | 231 | 11.3 |
| (2f) | 220–221 | 11-CH ₂ , 13-CH ₂ | 23.1 | 13.8 | 288 | 13.7 |
| (3a) | Öl [d] | 12-CH ₂ , 14-CH ₂ | 75.4 | 13.5 | 227 | 10.8 |
| (3b) | 95–97 | N- α -Benzyl | 53.6 | 12.5 | 231 | 11.1 |
| | | 12-CH ₂ , 14-CH ₂ | 68.6 | 13.7 | 237 | 11.3 |
| (3c) | 103–104 | 12-CH ₂ , 14-CH ₂ | 74.0 | 14.8 | 223 | 10.6 |
| (3d) | 239–240 | 12-CH ₂ , 14-CH ₂ | 112.0 | 14.3 | 277 | 13.1 |

[a] Am 11,11,13,13-Tetrauterio-Derivat ermittelt, da die chemischen Verschiebungen von H¹¹ und H¹³ fast mit denen der N- α -Benzyl-Protonen übereinstimmen.

[b] In CS₂

[c] Die 11-CH₂- und 13-CH₂-Gruppen sind diastereotop [5] und führen zu zwei AB-Systemen, weil im Temperaturbereich der Ringinversion eine langsame Rotation um die Amidbindung auftritt (vgl. [10]).

[d] Kp = 120–130°C/0.05 Torr.

[2] R. Gellatley, W. D. Ollis u. I. O. Sutherland, noch unveröffentlicht.

[3] Die Bezeichnung „Sessel“ ist unspezifisch und bezieht sich auf beide Enantiomeren oder degenerierten Konformationen (C und C*) des starren

[*] Prof. Dr. W. D. Ollis und Dr. J. F. Stoddart
Department of Chemistry, The University
Sheffield S3 7HF (England)