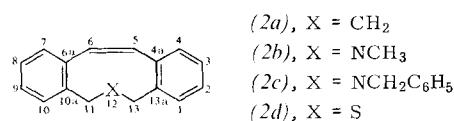
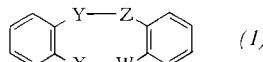


Konformationsuntersuchungen an Aza- und Thia-Derivaten von 12,13-Dihydro-11H-dibenzo[*a,e*]cyclonenonen

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-11*H*-12-aza-dibenzo[*a,e*]cyclonenon (2c) ($F_p = 109\text{--}111^\circ\text{C}$) wurde auf dem gleichen Weg^[4] wie das *N*-Methyl-Derivat (2b) durch Stevens-Umlagerung und anschließende Hofmann-Eliminierung dargestellt. Das Thia-Derivat (2d) ($F_p = 101\text{--}103^\circ\text{C}$) synthetisierten wir in drei Schritten: 1. photochemische Umwandlung von *trans*-2,2'-Stilbendimethanol^[5] in das *cis*-Isomere ($F_p = 113\text{--}114^\circ\text{C}$). 2. Überführung mit PBr₃ in *cis*-2,2'-Bis(brommethyl)stilben ($F_p = 125\text{--}127^\circ\text{C}$). 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

löst. Die beiden Vorgänge [(2b) siehe Tabelle 1; $\Delta G^\ddagger = 15.4$ bis 15.9 bzw. 16.3 kcal/mol] sind mit einer Linienformanalyse untersucht worden^[1].

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

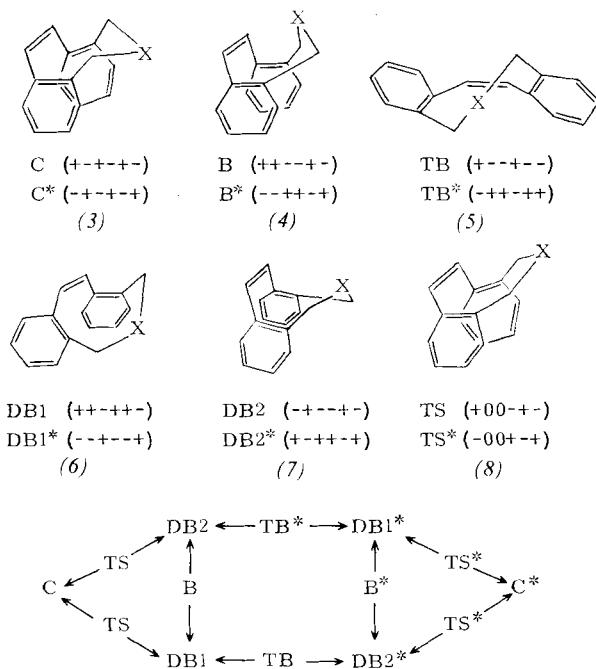


Abb. 1. Konformationsänderungen der Hetero-Derivate (2b)–(2d) von 12,13-Dihydro-11*H*-dibenzo[*a,e*]cyclonenon (2a). Die Bezeichnung [1] der Torsionswinkel bezieht sich auf die Bindungen 13a-13, 13-12, 12-11, 11-10a, 6a-6 und 5-4a.

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] [ppm] Kopplungskonstante [Hz]	Am Austausch beteiligte Seiten [a]	ΔG^\ddagger [kcal/mol]	Vorgang	Rel. Population p_1 p_2
(2b)	<i>N</i> -Methyl 11-CH ₂ , 13-CH ₂	-30	7.62 (A), 7.70 (B)	A → B A1 → A2 B1 → B2 A1 ⇌ B1	15.4 15.9 16.3	C → Boot C → Boot C ⇌ C*	0.905 0.095 0.905 0.095 0.86 0.14
		+68	7.64 (AB)				
		-30	5.82 (A1), 6.22 (B1), J = 13.9, 6.23 (AB2)				
(2c)	<i>N</i> - <i>p</i> -Benzyl 11-CH ₂ , 13-CH ₂	+30	5.86 (A12), 6.26 (B12), J = 13.9				
		+68	6.12 (AB12)				
		-20	6.23 (A), 6.48 (B)				
(2d)	11-CH ₂ , 13-CH ₂	+45	6.28 (AB)	A → B A1 → A2 B1 → B2 A1 ⇌ B1	14.9 14.9 16.1	C → Boot C → Boot C ⇌ C*	0.86 0.14 0.86 0.14 0.86 0.14
		-20	5.84 (A12), 6.08 (B12), J = 13.9, 6.17 (AB2)				
		+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*	0.86 0.14
		+40	6.16 (AB1)				

[a] Bei ungekoppelten Zweiseitensystemen 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 Vierseitensystemen 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 Singulett.

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

trie], 4. asymmetrisch verzerrte Bootformen [DB, (6) und (7)], 5. eine Übergangsform [TS, (8), C₂-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

(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 ($\Delta G^* = 15.5$ 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. Nagradi, A. Braga de Oliveira, W. D. Ollis u. I. O. Sutherland, J. C. S. Perkin I 1973, 105.

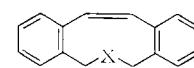
Sesseltyps. Ähnlich bezicht sich die Bezeichnung „Boot“ auf alle Konformationen innerhalb der Familie flexibler Bootformen. Die Bezeichnungen B, B*, TB, TB*, DBI, DBI*, DB2, DB2*, TS und TS* sind dagegen spezifisch [1].

- [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 DBI-Konformation (6).

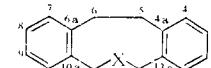
Konformationsuntersuchungen an Aza- und Thia-Derivaten von 6,11,12,13-Tetrahydro-5H-dibenzo[a,e]cyclononen und 5,6,7,12,13,14-Hexahydridibenzo[a,f]cyclodecen

Von W. David Ollis und J. Fraser Stoddart^[1]

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

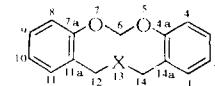
(2b), X = NCH₃

(2c), X = NCH₂C₆H₅

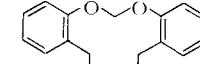
(2d), X = NCOCH₃

(2e), X = S

(2f), X = SO₂



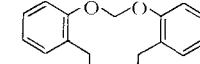
(3a), X = NCH₃



(3b), X = NCH₂C₆H₅

(3c), X = S

(3d), X = SO₂



(3e), Y = Br

(3f), 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 \rightleftharpoons C₂-Sessel*) der Verbindungen vom Typ (2) und (3) (T_c = Koaleszenztemperatur, v_A – v_B = Differenz der chemischen Verschiebungen des H^A- und H^B-Protons).

Verb.	Fp [°C]	Gruppe	v _A – v _B [Hz]	J _{AB} [Hz]	T _c [K]	ΔG^* bei T _c [kcal mol] ⁻¹
(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 76.0	13.5 14.5	215 208	9.8 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-Tetradeutero-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 °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)