

(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. Nágradi, A. Braga de Oliveira, W. D. Ollis u. I. O. Sutherland, J. C. S. Perkin I 1973, 105.

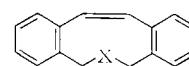
Sesseltyps. Ähnlich bezieht sich die Bezeichnung „Boot“ auf alle Konformationen innerhalb der Familie flexibler Bootformen. Die Bezeichnungen B, B*, TB, TB*, DBI, DBI*, DB2, DB2*, TS und TS* sind dagegen spezifisch [1].

- [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).

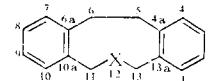
Konformationsuntersuchungen an Aza- und Thia-Derivaten von 6,11,12,13-Tetrahydro-5H-dibenzo[a,e]cyclononen und 5,6,7,12,13,14-Hexahydridibenzo[a,f]cyclodecen

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

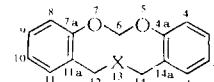
(2b), X = NCH₃

(2c), X = NCH₂C₆H₅

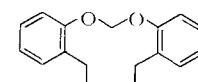
(2d), X = NCOCH₃

(2e), X = S

(2f), X = SO₂



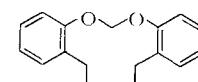
(3a), X = NCH₃



(3b), X = NCH₂C₆H₅

(3c), X = S

(3d), X = SO₂



(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 \rightleftharpoons 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^* 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.

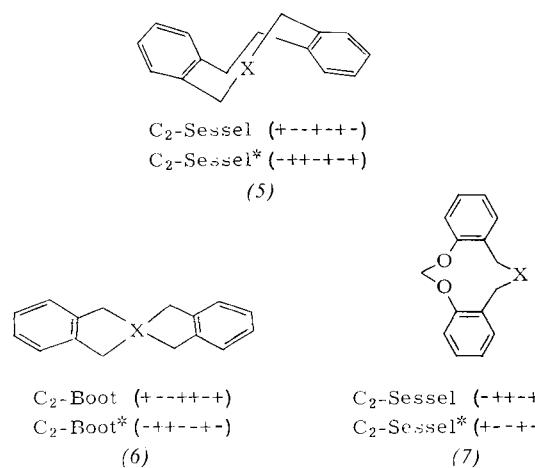
[2] R. Gellatley, W. D. Ollis u. I. O. Sutherland, noch unveröffentlicht.

[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)

Die Verbindungen (2a)–(2f) wurden nach Standardmethoden (siehe^[2]) aus 1,2-Bis(2-brommethylphenyl)äthan dargestellt^[3]. Ebenso ließ sich das Dibromid (4a) ($F_p = 125\text{--}127^\circ\text{C}$), das mit PBr_3 aus dem Diol (4b)^[4] erhalten worden war, in die Verbindungen (3a)–(3d) überführen. Es ist festgestellt worden^[2], daß das Raumtemperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des sekundären Amins (2a) „ein frei drehbares Ringsystem“ anzeigt. Wir können auf der Basis der folgenden Ergebnisse die Konformationseigenschaften der „6,9,6“-Systeme (2) detaillierter beschreiben (Tabelle 1).

Im Tief temperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigen die Verbindungen (2b), (2c), (2e) und (2f) ein *einzelnes* AB-System, wie es entweder homotopen oder enantiotopen^[5] 11-CH₂- und 13-CH₂-Gruppen zukommt. Dies erfordert, daß die beobachtbare Grundzustandskonformation entweder C₂- oder C_s-Symmetrie haben muß. Eine Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten gestattet das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des *N*-Benzyl-Derivats (2c), bei dem unterhalb -50°C die α -Benzyl-Protonen nachweislich diastereotop sind^[5]. Offensichtlich muß die Grundzustandskonformation C₂-Symmetrie haben, so daß ein C₂-Sessel (5) oder ein C₂-Twist-Boot (6) als einzige Möglichkeiten verbleiben^[6]. Die Entscheidung zugunsten des C₂-Sessels (5) als bevorzugte Konformation der „6,9,6“-Systeme (2) fiel durch Berechnungen der Spannungsenergie des Sulfids (2e)^[7]; eine Extrapolation auf die anderen Fälle ist vertretbar.



Wir ziehen den Schluß, daß die Größenordnung ($\Delta G^\ddagger = 9.8$ bis 11.3 kcal/mol) der Freien Aktivierungsenergie für die Ringinversion (C₂-Sessel \rightleftharpoons C₂-Sessel*) für (2b)–(2e) völlig im Einklang mit einer Torsion um Einfachbindungen ist. Dies steht im Gegensatz zu den viel höheren Werten^[1] ($\Delta G^\ddagger = 15.5$ bis 16.3 kcal/mol) für die dihydrierten „6,9,6“-Systeme (1a)–(1c), bei denen die Winkelspannung zweifellos erheblich zum Übergangszustand beiträgt. Der relativ hohe Wert für das Sulfon (2f) ($\Delta G^\ddagger = 13.7 \text{ kcal/mol}$) beruht im wesentlichen auf dem höheren Platzbedarf der SO₂-Gruppe bei Torsionsprozessen.

Die „6,10,6“-Systeme (3) verhalten sich völlig analog (Tabelle 1). Die Verbindungen (3a), (3c) und (3d) zeigen im Tief temperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die Dioxymethylen-Protonen scharfe Singulets. Diese Beobachtung ist mit Konformationen der Symmetric C₂ zu vereinbaren. Beim *N*-Benzyl-Derivat (3b) werden im Tief temperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei AB-Systeme, das eine für die 12-CH₂- und 14-CH₂-Protonen, das andere für die α -Benzyl-Protonen beobachtet. Demnach muß die Grundzustandskonformation C₂-Symmetrie haben. Die Änderungen des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (Tabelle 1) zeigen, daß in der Tat eine Inversion unter Beteiligung einer beobachtbaren Konformation stattfindet, und daß die ausgewählte Grund-

zustandskonformation der C₂-Sessel (7) ist^[8]. Wegen der Schwierigkeiten aufgrund der Anwesenheit mehrerer Heteroatome wurden keine Berechnungen der Spannungsenergie durchgeführt. Die C₂-Sessel-Konformation (7) entspricht jedoch der durch Konformationsanalyse für monocyclische *cis*,*cis*-1,6-Cyclodecadien-Derivate ausgewählten Konformation^[9].

Ein gegangen am 15. Juli 1974 [Z 80b]

CAS-Registry-Nummern:

(2b): 30115-78-7 / (2c): 31486-23-4 / (2d): 52810-62-5 /
(2e): 52810-63-6 / (2f): 52810-64-7 / (3a): 52810-65-8 /
(3b): 52873-51-5 / (3c): 52810-66-9 / (3d): 52810-67-0 /
(4a): 52810-68-1 / (4b): 52810-69-2 / PBr_3 : 7789-60-8.

[1] W. D. Ollis u. J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* 86, 812 (1974); *Angew. Chem. internat. Edit.* 13, Nr. 11 (1974).

[2] G. Pala, E. Crescenzi u. G. Biette, *Tetrahedron* 26, 5789 (1970).

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

[4] W. Baker, *J. Chem. Soc.* 1931, 1765.

[5] J. F. Stoddart in W. D. Ollis: MTP International Review of Science, Series One. Butterworths, London 1973, Bd. 1, S. 1.

[6] Die Bezeichnungen der Torsionswinkel beziehen sich bei (5) und (6) auf die Bindungen 13a-13, 13-12, 12-11, 11-10a, 6a-6, 6-5 und 5-4a; R. Crossley, A. P. Downing, M. Nogradi, A. Braga de Oliveira, W. D. Ollis u. I. O. Sutherland, J. C. S. Perkin I 1973, 105.

[7] Der C₂-Sessel ist um 6.5 kcal/mol stabiler als das C₂-Twist-Boot.

[8] Die Bezeichnungen der Torsionswinkel beziehen sich bei (7) auf die Bindungen 14a-14, 14-13, 13-12, 12-11a, 7a-7, 7-6, 6-5, 5-4a.

[9] J. Dale, T. Ekeland u. T. Schaug, *Chem. Commun.* 1968, 1477; H. L. Carroll, B. W. Roberts, J. Donohue u. J. J. Vollmer, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 5263 (1968); B. W. Roberts, J. J. Vollmer u. K. Servis, *ibid.* 90, 5264 (1968); A. Almenningen, C. G. Jacobsen u. H. M. Seip, *Acta Chem. Scand.* 23, 1495 (1969); A. Feigenbaum u. J. M. Lehn, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1969, 3724; J. Dale, *Pure Appl. Chem.* 25, 469 (1971); N. L. Allinger, M. T. Tribble u. J. T. Sprague, *J. Org. Chem.* 37, 2423 (1972); B. W. Roberts, J. J. Vollmer u. K. L. Servis, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 4578 (1974).

[10] R. J. Abraham, L. J. Kricka u. A. Ledwith, *J. C. S. Chem. Comm.* 1973, 282.

Konformationsuntersuchungen an Oxa-, Thia- und Aza-Derivaten von 7,8,13,14-Tetrahydrobenzo[1,2]cyclonona[5,6,7-de]naphthalin sowie an 8H,15H-7,16-Dioxa-cyclodeca[1,2,3-de:6,7,8-d'e']dinaphthalin

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

Neuere Ergebnisse über das Konformationsverhalten von Kohlenwasserstoffen und Heterocyclen mit dem „6,8,6“-(1)^[1, 2], „6,9,6“-(2)^[3, 4] und „6,10,6“-System (3)^[4], die durch Auswertung der temperaturabhängigen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und Berechnungen der Spannungsenergie erhalten wurden, haben uns zu ergänzenden Studien angeregt. Diese betreffen u. a. die Synthese und Untersuchung der Verbindungen (4) und (5), in deren Gerüst ein *ortho*-anellierter Benzolring von (2) [vgl. auch (1) und (3)] durch eine *peri*-anellierte Naphthalinringgruppierung ersetzt ist.

Im Tief temperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Heterocyclen (4b), (4c), (4f), (4g) und (5) beobachteten wir (Tabelle 1) ein AB-System für die Methylenprotonen des Ringes, das beim Erwärmen zu einem scharfen Singulett koalesziert. Dies kann als Ringinversion unter Beteiligung von Konformationen gedeutet werden, in denen die Methylengruppen entweder über eine C_s-Symmetrie [Sessel C (7) oder Boot B (8)] oder über eine C₂-Symmetrie [Twist-Boot TB (9)] in Beziehung stehen (Abb. 1). Eine Konformationsanalyse zeigt, daß die *peri*-Wechselwirkung der Methylengruppen des Ringes in den

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