

– eine Tatsache, die in vielen modernen Diskussionen nur zu oft übersehen wird.

Eingegangen am 23. März 1977 [A 166]

- [1] G. Wittig, M. Wetterling, Justus Liebigs Ann. Chem. 557, 193 (1947).
- [2] G. Wittig, G. Geissler, Justus Liebigs Ann. Chem. 580, 44 (1953).
- [3] Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1972, Bd. V/1 b bis V/1d; A. W. Johnson: Ylid Chemistry. Academic Press, New York 1966; A. Maercker, Org. React. 14, 270 (1965).
- [4] H. Pommer, Angew. Chem. 72, 811, 911 (1960); H. Pommer, A. Nürrenbach, Pure Appl. Chem. 43, 527 (1975).
- [5] G. Wittig, persönliche Mitteilung.
- [6] A. E. Arbusow, A. A. Dunin, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 60, 291 (1927).
- [7] W. Stilz, H. Pommer, DBP 1109672 (1958); DBP 1108208 (1959), beide BASF.
- [8] L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel, Chem. Ber. 91, 61 (1958); L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel, G. Klahre, ibid. 92, 2499 (1959).
- [9] J. Boutagy, R. Thomas, Chem. Rev. 74, 87 (1974); L. Horner, Fortschr. Chem. Forsch. 7, 1 (1966); G. Wittig, Accad. Naz. Lincei 1968, 341.
- [10] W. Stilz, H. Pommer, DBP 1092472 (1958), BASF; W. Stilz, Diplomarbeit, Universität Tübingen 1954.
- [11] G. Wunsch, H. Wintersberger, H. Geierhass, DBP 1247310 (1966), BASF; R. Appel, W. Heinzelmann, DBP 1192205 (1962), BASF.
- [12] H. J. Bestmann, O. Kratzer, Chem. Ber. 96, 1899 (1963); H. J. Bestmann, L. Kieslowski, W. Distler, Angew. Chem. 88, 297 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 298 (1976).
- [13] B. Schulz, J. Paust, J. Schneider, DOS 2505869 (1976), BASF; A. Nürrenbach, J. Paust, H. Pommer, J. Schneider, B. Schulz, Justus Liebigs Ann. Chem., im Druck.
- [14] M. Baumann, W. Hoffmann, H. Pommer, Justus Liebigs Ann. Chem. 1976, 1626.
- [15] G. Ohloff, M. Pawlak, Helv. Chim. Acta 56, 1176 (1973).
- [16] M. Baumann, W. Hoffmann, DOS 2534859 (1975), BASF; Synthesis, im Druck.
- [17] M. Schlosser, Top. Stereochem. 5, 1 (1970).
- [18] W. Stilz, H. Pommer, DBP 1108219 (1959); W. Stilz, H. Pommer, K.-H. König, DBP 1112072 (1959), beide BASF.
- [19] H. Röller, K. H. Dahm, C. C. Sweely, B. M. Trost, Angew. Chem. 79, 190 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 179 (1967).
- [20] K. H. Dahm, B. M. Trost, H. Röller, J. Am. Chem. Soc. 89, 5292 (1967).
- [21] H. Schulz, I. Sprung, Angew. Chem. 81, 258 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 271 (1969).
- [22] W. Hoffmann, H. Pasedach, H. Pommer, Justus Liebigs Ann. Chem. 729, 52 (1969).
- [23] M. Schwarz, R. W. Miller, J. E. Wright, W. F. Chamberlain, D. E. Hopkins, J. Econ. Entomol. 67, 598 (1974).
- [24] J. Ernest, Angew. Chem. 88, 244 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 207 (1976); W. Bartmann, Angew. Chem. 87, 143 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 337 (1975).
- [25] W. Reif, H. Grassner, Chem.-Ing. Tech. 45, 646 (1973).
- [26] H. Yokoyama, M. J. White, J. Org. Chem. 30, 2481 (1965).
- [27] H. Freysschlag, W. Reif, A. Nürrenbach, H. Pommer, DBP 1210780 (1963); Brit. Pat. 1137429 (1966); Schweiz. Pat. 506513 (1967); alle BASF.
- [28] W. S. Bowers, Science 164, 323 (1969); C. A. Henrick, J. B. Siddall, DBP 2202021 (1972), Zeecon; A. Franke, G. Mattern, W. Traber, Helv. Chim. Acta 58, 268 (1975).
- [29] J. Kimmig, persönliche Mitteilung.
- [30] H. König, K. Lämmerhirt, J. Paust, C. H. Pich, H. Schumacher, Arzneim.-Forsch. 24, 1184 (1974), und folgende Arbeiten.

Sterische Wechselwirkungen in der organischen Chemie: Der Raumbedarf von Substituenten

Von Hans Förster und Fritz Vögtle^[*]

Professor Georg Wittig zum 80. Geburtstag gewidmet

Aus dem sehr umfangreichen Tatsachenmaterial über sterische Wechselwirkungen in der organischen Chemie werden in diesem Aufsatz diejenigen Arbeiten diskutiert, aus denen sich Anhaltspunkte über die „Größe“ (den „Raumbedarf“) von Substituenten ergeben. Nach einem einleitenden Abriß der mit Hilfe spektroskopischer Daten und durch Analyse chemischer Reaktionen gewonnenen Ergebnisse werden konformativ Prozesse betrachtet, darunter die Rotationsbehinderung in Ethanen, im Biphenylsystem, in Butadienen, mehrfach substituierten Arenen, molekularen Propellern und Triptycenen. Den Schwerpunkt des Aufsatzes bildet die Erklärung sterisch gehinderter Ringinversionen in überbrückten Arenen, einer zum Studium sterischer Wechselwirkungen besonders gut geeigneten Verbindungsklasse. Die durch Variation der Parameter in diesem System erhaltenen Ergebnisse werden gleichfalls im Hinblick auf den Raumbedarf organischer Substituenten erörtert.

1. Einleitung

Sterische Effekte sind in der organischen Chemie allgegenwärtig und vielfältig, jedoch schwer quantitativ zu fassen. Die Situation ist einmal mit folgenden Worten charakterisiert

worden: „Steric hindrance...has become the last refuge of the puzzled organic chemist“^[1]. In der Tat wird der Einfluß sterischer Wechselwirkungen auf Geschwindigkeit oder Gleichgewichtslage chemischer Reaktionen seit langem mit mehr oder weniger Berechtigung zur Deutung experimenteller Befunde herangezogen.

Als erster hat wohl *Kehrmann*^[2] den Einfluß der Raumerfüllung von Substituenten auf chemische Reaktionen erkannt. Vor allem *Viktor Meyer*^[3], *Wegscheider*^[4] und *Goldschmitt*^[5]

[*] Dr. H. Förster, Prof. Dr. F. Vögtle
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Max-Planck-Straße 1, D-5300 Bonn

untersuchten sterisch gehinderte Reaktionen^[6]. Der Nachweis des sterischen Ursprungs der beobachteten Effekte gelang; erste Korrelationen mit „Radikalgewichten“ oder Atomvolumina der Substituenten blieben jedoch mangelhaft und widersprüchlich. Das Tatsachenmaterial über sterisch beeinflußte Reaktionen nahm in der Folgezeit sprunghaft zu^[7]. Die Terminologie^[8] wurde der Verschiedenartigkeit der Ausprägung sterischer Effekte angepaßt, Ansätze zur empirischen quantitativen Erfassung waren jedoch selten. In diesem Aufsatz wird versucht, Arbeiten zur Quantifizierung sterischer Effekte kritisch zusammenfassend darzustellen, soweit sie über die allgemeine Einteilung „groß oder klein“ hinaus eine Differenzierung ermöglichen.

2. Zur „Größe“ von Substituenten

„Größe“ ist ein geometrischer Begriff; die Größe von Substituenten müßte demnach auch in geometrischen Maßzahlen angegeben werden. Van-der-Waals-Radien oder -Volumina lassen sich nach mehreren Methoden^[9] bestimmen, die Werte differieren jedoch ziemlich stark. Vor allem für die Atome mit wenigen Elektronen (Elemente der zweiten Periode) hängt das Meßergebnis stark von der Umgebung des Atoms, d. h. von der Art der Bindung, dem Aggregatzustand und der Temperatur ab^[9, 10]. Die gemessenen Größenparameter sind der Kompromiß mehrerer Einflüsse und können deshalb unter geänderten Bedingungen andere Werte haben. Für mehratomige Substituenten gilt diese Problematik in verstärktem Maße. Bei der Konstruktion von raumerfüllenden Molekülmödellen^[11] mußten demnach Kompromißlösungen gefunden werden.

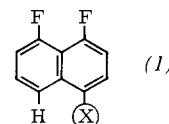
Dem experimentell arbeitenden Chemiker geben geometrische Daten jedoch nicht unmittelbar Aufschluß über die energetische Bedeutung einer sterischen Wechselwirkung zwischen den Gruppen seines Molekülsystems. Es ist deshalb wünschenswert, die Größe eines Substituenten als Energiebetrag der sterischen Wechselwirkung in verschiedenen Systemen anzugeben. Zur Umrechnung in geometrische Größen könnten dann empirische Rechenverfahren eingesetzt werden, die in neuerer Zeit perfektioniert worden sind^[12]. Wenn es möglich ist, sterische Beiträge zu ΔG - oder ΔG^+ -Werten ($\Delta\Delta G$ oder $\Delta\Delta G^+$) zu extrahieren, dann sollte $\Delta\Delta H$ bzw. $\Delta\Delta H^+$ den Anteil an potentieller Energie enthalten, der durch Verformung als Folge sterischer Wechselwirkung auftritt, während $\Delta\Delta S$ bzw. $\Delta\Delta S^+$ ein Maß für die Einschränkung von Translations-, Schwingungs- und Rotationsbewegungen durch sterische Wechselwirkung darstellt; dies gilt insbesondere dann, wenn Solvenseinflüsse gering sind^[13]. Die Raumerfüllung eines Substituenten sollte also als Enthalpieanteil seines sterischen Einflusses auf eine geeignete Reaktion meßbar sein. Der Vorteil dieses Vorhabens liegt darin, daß die Messung unter den „Normalbedingungen“ chemischer Reaktionen erfolgt und demgemäß sterische Anteile unter diesen Bedingungen erfaßt. Dennoch können solche Ergebnisse aus wenigen Experimenten nicht allgemein verwertet werden: Je nach der Geometrie des Übergangszustandes (der Reaktanden) treten nach Art und Ausmaß verschiedene sterische Belastungen auf, die um so größer sind, je geringer die Symmetrie der energiebestimmenden Geometrie ist.

Um zuverlässige Schlüsse ziehen zu können, müssen deshalb Informationen durch Analyse möglichst vieler verschieden strukturierter Modellsysteme gewonnen werden. Die Analyse thermodynamischer Daten auf ihren sterischen Anteil hin ist dann einfach, wenn nichtsterische Effekte aus anderen Untersuchungen her gut kalkulierbar sind, und/oder wenn die sterischen Faktoren überwiegen.

Im folgenden wird ein Überblick über jene Arbeiten gegeben, die Einordnungen von Substituenten nach ihrer Größe ermöglichen.

3. Bestimmung des relativen Raumbedarfs durch Analyse spektroskopischer Daten

Sterisch bedingte Verzerrungen eines Molekülgerüstes können durch spektroskopische Methoden nachgewiesen werden. Beispiele hierfür sind die UV-Untersuchungen über „sterische Behinderung der Resonanz“^[14], bei denen z. B. in *o*-halogen-substituierten Acetaniliden oder Nitrobenzolen mit der Größe der Halogene zunehmende Verdrillungen der resonanzfähigen Gruppen gefunden wurden^[15]. Die „through-space“-F-F-Kopplung in 4-substituierten 1,8-Difluornaphthalinen (I) konnte bemerkenswerterweise mit der Größe des 4-Substituenten X in Beziehung gesetzt werden^[16].



$X = \text{H, Br, CN, CH}_3, \text{NO}_2, \text{NH}_2, \text{NHAc, Cl}$

4. Bestimmung des relativen Raumbedarfs durch Analyse chemischer Reaktionen

Taft^[17] untersuchte die Geschwindigkeit der basischen und sauren Hydrolyse substituierter aliphatischer Carbonsäureester und *o*-substituierter Benzoesäureester^[18]. Aufgrund der geringen Empfindlichkeit der sauren Esterhydrolyse gegen polare Einflüsse konnten analog zu den Substituentenkonstanten zur Beschreibung polarer Effekte oder Resonanzeffekte^[19] sterische Substituentenkonstanten E_s gewonnen werden^[17]:

$$E_s = \log(k/k_0)_A$$

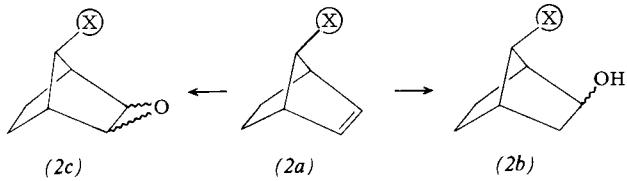
Charton zeigte später in einer statistischen Analyse^[20a], daß sich die E_s -Werte aus der aliphatischen Reihe mit van-der-Waals-Radien korrelieren lassen, die E_s -Werte aus der Reihe *o*-substituierter Benzoesäuren (E_s^o) jedoch nicht. Es wurde geschlossen, daß die E_s -Konstanten sterische, die E_s^o -Konstanten elektronische Faktoren beschreiben. Charton konnte aus der Veresterungs- bzw. Hydrolysegeschwindigkeit^[20b, 20c] von Säuren XCO_2H bzw. Estern XCO_2R über die Beziehung

$$\log K = \psi + h$$

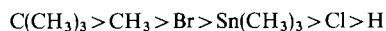
neue sterische Substituentenkonstanten auch für solche Substituenten gewinnen, für die v wegen ihrer unsymmetrischen Struktur nicht direkt nach

$$r_X = r_X - r_H$$

(r_X, r_H = van-der-Waals-Radien von X und H) erhalten werden konnten. Da sterische Parameter dieser Art Energieparameter sind ($\Delta G^\ddagger = -2.303 \text{ RT } E_s$), erscheint eine lineare Abhängigkeit von van-der-Waals-Radien nicht a priori verständlich^[20d], insbesondere deshalb, weil die ΔH^\ddagger - und ΔS^\ddagger -Werte nicht gleichsinnig von r_X abhängen müssen.

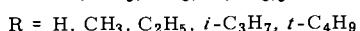
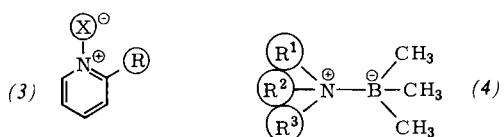


Das *exo/endo*-Verhältnis bei der Hydroborierung und Epoxidierung von (2a) zu (2b) bzw. (2c) ist von der Raumerfüllung des Substituenten X abhängig^[21]; Rückschlüsse auf die Größe von X scheinen möglich. Die Einordnung der $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe zwischen Br und Cl



läßt den Schluß zu, daß die Zunahme der Bindungslänge beim Übergang von C—C nach C—Sn eine wichtige Rolle spielt. Auffallend ist auch die Einordnung $\text{CH}_3 > \text{Br}$, die im Widerspruch zu den Resultaten der meisten anderen Autoren steht.

In einem Vergleich der Basenstärke substituierter Pyridine (3) gegenüber Lewis-Säuren verschiedener Größe fand H. C. Brown^[22, 23b] eine starke Abhängigkeit von der Raumerfüllung der Substituenten; das gleiche gilt für die Geschwindigkeit der Reaktion dieser Basen mit Methyljodid.



In ähnlicher Weise sind die Dissoziationsenergien für Trialkylamin-Trimethylboran-Addukte (4) von sterischen Faktoren abhängig^[23]. Die Untersuchung solcher Systeme läßt allerdings nur den Vergleich zwischen Alkylsubstituenten zu.

5. Bestimmung des relativen Raumbedarfs durch Analyse konformativer Prozesse

Die Forderung nach einem hohen Anteil des sterischen („non-bonded“-elektronischen) Effekts und einem kleinen Anteil anderer („through-bond“-elektronischer) Einflüsse wird am ehesten von konformativen Prozessen erfüllt, da hierbei keine Bindungen gelöst oder geknüpft werden. Konformative Prozesse eignen sich im besonderen Maß, wenn folgende Bedingungen gegeben sind:

a) Wenn Rotationen um Einfachbindungen ohne Doppelbindungsanteil beobachtet werden und/oder die Substituenten von der betrachteten Bindung isoliert stehen, so daß die Trans-

mission von elektronischen Effekten unterbunden ist, bleiben nichtsterische Einflüsse innerhalb des konformativen Prozesses und innerhalb der substituogenen Verbindungsreihe konstant. Lösungsmittelleffekte sind, da keine ionischen Spezies auftreten, nur dann zu erwarten, wenn Dipolkräfte einen merklichen Anteil besitzen.

b) Da bei konformativen Prozessen der Parameter Raumerfüllung als Unterschied des Energieinhalts verschiedener Geometrien desselben Moleküls gemessen wird, ist zu fordern, daß dieser Unterschied möglichst deutlich ausgeprägt ist und nur der Energieinhalt einer Geometrie durch den Substituenten bestimmt sein soll, dessen Größe zu definieren ist. Dies bedeutet, daß entweder Grund- oder Übergangszustand eines dynamischen Prozesses oder ein Grundzustand eines Gleichgewichtes durch die Größe des Substituenten energetisch bestimmt ist, nicht beide in verschiedenem Maß. Die Forderung nach einer stark unterschiedlichen sterischen Spannung zwischen den Strukturen favorisiert Messungen an dynamischen Prozessen gegenüber Gleichgewichtsbestimmungen, da der Erfassbarkeit der Populationen energiereicherer Konformationen engere Grenzen gesetzt sind.

c) Der Informationswert stereochemischer Untersuchungen steigt, wenn genaue Rückschlüsse auf die Struktur größter sterischer Beanspruchung gezogen werden können. Dies ist umso eher der Fall, je geringer die Zahl der möglichen Molekülbewegungen ist, d. h. je mehr starre Teile das Molekülgerüst enthält. Zugleich sinkt bei zunehmender Starrheit der in ΔG enthaltene Entropieanteil. Damit wird die Zuordnung von Substituentengröße und Aktivierungsenthalpie exakter.

d) Der konformative Prozeß oder das Gleichgewicht sollten an Verbindungen mit einer möglichst breiten Auswahl von Substituenten untersucht werden können. Diese Forderung steht allerdings im Gegensatz zu den Forderungen b und c, da in starren Systemen mit starken sterischen Wechselwirkungen der Bereich experimentell verfolgbarer Vorgänge leicht überschritten wird. Es müssen daher Kompromißlösungen gefunden werden, wenn es nicht möglich ist, nach Parametervariation doch noch verschiedene große Substituenten unterzubringen.

e) Als optionale Forderungen sind gute Synthesierbarkeit verschiedenartig substituierter (substituologer) Verbindungen und leichte Verfolgbarkeit des stereochemischen Prozesses (z. B. durch dynamische NMR-Messungen (DNMR)^[25]) wünschenswert.

Die im folgenden vorgestellten konformativ beweglichen Systeme werden diesen Forderungen in verschiedener Art gerecht.

5.1. Rotationsbehinderung

5.1.1. Ethane

Seit Pitzer^[26] eine Behinderung der freien Drehbarkeit um die C—C-Einfachbindung in Ethanen postulierte, wurde die Ursache der Potentialschwelle das Thema vieler Untersuchungen^[27]. Sterische Faktoren können die Befunde nicht allein erklären^[28], selbst wenn Ethane mit großen Substituenten vorliegen. Da die Substituenten voneinander weg orientiert sind, können mit der Größe zunehmende Bindungslängen den Effekt der sterischen Wechselwirkung durch den Raum zum Teil kompensieren^[29, 30]. Deutlicher ist die Rotationsenschwelle dann mit der Raumerfüllung der Substituenten ver-

knüpft, wenn seitlich ausladende Gruppen wie der Methylrest vorhanden sind^[30]. Dennoch bleibt die laterale Wechselwirkung gering, wie es in den P-Werten ($\Delta G_X - \Delta G_H$) von Anderson zum Ausdruck kommt^[30a] (Tabelle 1). Anderson nennt dies die Anisotropie des van-der-Waals-Radius. Die ungünstige Orientierung der Substituenten und die Wirksamkeit von Dipolkräften (bei Anwesenheit stark polarer Substituenten) lassen Ethanderivate für Raumbedarfsuntersuchungen nicht günstig erscheinen.

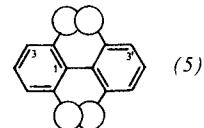
Ähnliche Vorbehalte gelten auch für die A-Werte^[31] als Größenmaßstab: Die von Winstein^[32] als Logarithmus der ax/eq-Gleichgewichtskonstante im Cyclohexansystem^[33] definierten A-Werte enthalten neben dem sterischen Beitrag der *cis*-dixialen 1,3-Wechselwirkung vermutlich noch andere Anteile^[34]. Auch der sterische Anteil der A-Werte entspricht für größere Atome nicht den Erwartungen, da längere Bindungsabstände die Wechselwirkung mit den kleinen Wasserstoffatomen an C-3 und C-5 verringern^[35]. Dies zeigt sich z. B. beim Vergleich der A-Werte von Cl, Br und I (Tabelle 1). Ersetzt man die beiden Wasserstoffatome an C-3 in den Cyclohexanderivaten durch zwei Methylgruppen^[36], dann erhält man die erwartete Reihenfolge der sterischen Wechselwirkung. Die Werte für Cl, Br und I (Tabelle 1) sind berechnet, da bei diesen Derivaten das axiale Isomer nicht mehr nachgewiesen werden konnte^[36]. Für Raumbedarfsvergleiche sind also sowohl die Rotationsbehinderung bei Ethanen als auch die Gleichgewichtslage bei Cyclohexanen wenig geeignet:

a) Die ungünstige Orientierung der Substituenten hat bei lateraler Berührung nur relativ schwache sterische Wechselwirkungen zur Folge; dadurch ist

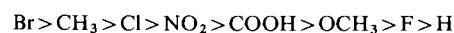
b) in den geringen meßbaren Effekten eine merkliche Beteiligung nichtsterischer Wechselwirkungen nicht auszuschließen.

5.1.2. Biphenylsystem

Im Biphenylsystem (5)^[37] hingegen ist die Orientierung der kollidierenden Gruppen günstiger als bei Ethanen. Durch



geeignete Substitution von Biphenyl konnten erstmals verschiedene Gruppen hinsichtlich ihrer „Größe“ zuverlässig eingruppiert werden^[38]:



Die aus röntgenographischen Daten berechneten „Interferenzwerte“ zeigen die gleiche Reihenfolge^[39]. Die Resultate sind

Tabelle 1. Zur quantitativen Erfassung des Raumbedarfs organischer Substituenten (Angaben in kcal/mol (kJ/mol)), nach steigenden n-Werten [siehe (34)] geordnet. Die n-Werte sind ein Maß für die Größe der Substituenten; siehe Abschnitt 5.2, speziell Abb. 1.

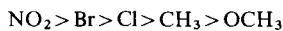
| System (Meßgröße) | | | | | | | | | | | | | |
|------------------------|--|--|--|---|----------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|--|--------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--------|
| X | $\Delta\Delta G_c^\ddagger$ [30] P-Werte | ΔG_{ce}° [31] A-Werte | ΔG_{ae}° [36] A-Werte | (6) ΔG^\ddagger [44] A-Werte | (8) E_A [46] | (12) ΔG_c^\ddagger [48] | (15) ΔG^\ddagger [51] | (17) ΔG_c^\ddagger [58] | (23) ΔG_{298}° [68] | (34) n-Werte [82] [e] | (10) ΔG_c^\ddagger [47] | van-der- Waals- Radien [pm] | |
| $\Sigma \Theta$ | — | — | — | — | — | — | — | — | 15.8 (66.2) | [f] | — | — | — |
| $-H$ | 0 | 0 | — | 12.8 (53.6) | — | — | 5.4 (22.6) | 17.1 (71.6) | 0 | — | — | — | 120 |
| $-F$ | 1.1 (4.6) | 0.15 (0.6) | 0.34 (1.42) | 16.0 (67.0) | — | — | 9.0 (37.7) | 18.6 (77.9) | 0.35 (1.5) | 5.1 | — | — | 147 |
| $\geq N \rightarrow O$ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 5.2 [g] | — | — | 152 |
| $-OH$ | — | 0.52 (2.2) | — | — | — | 9.5 (39.8) | — | — | — | 6.3 | — | — | 152; O |
| $-NH_2$ | — | 1.20 (5.0) | — | — | — | — | — | — | — | 7.2 | — | — | 155; N |
| $-NO_2$ | — | 1.10 (4.6) | — | — | — | — | 14.5 [c] (60.7) | — | — | 7.9 | — | — | — |
| $-Cl$ | 3.5 (14.7) | 0.43 (1.8) | 7.34 (30.7) | 16.4 (68.7) | 11.3 (47.3) | 11.4 (47.7) | 14.7 [b] (61.6) | 21.9 (91.7) | — | 8.1 | — | 9.5 (39.8) | 175 |
| $-CH_3$ | — | 1.70 (7.1) | — | — | — | 11.2 (46.9) | 15.4 [a] (64.5) | 20.9 (87.5) | 0.70 (2.9) | 8.5 | — | — | — |
| $-CN$ | — | 0.17 (0.7) | — | — | — | 10.4 (43.6) | — | — | — | 8.9 | — | — | — |
| $-Br$ | 3.8 (15.9) | 0.38 (1.6) | 15.07 (63.1) | 16.6 (69.5) | 12.5 (52.3) | 12.7 (53.2) | 16.6 [a] (69.5) | 21.0 (88.0) | 1.10 (4.6) | 9.2 | 11.1 (46.5) | — | 185 |
| $-OCH_3$ | — | 0.60 (2.5) | — | — | — | 9.2 (38.5) | — | 23.4 (98.0) | — | 9.5 | — | — | — |
| $-I$ | 4.2 (17.6) | 0.43 (1.8) | 28.37 (118.8) | 16.6 (69.5) | 15.9 (66.6) | — | 18.8 [d] (78.7) | — | — | 9.9 | 12.4 (51.9) | / | 198 |
| $-SCH_3$ | — | 0.70 (2.9) | — | — | — | — | — | — | — | 10.3 | — | — | — |
| $-CO_2CH_3$ | — | 1.20 (5.0) | — | 14.7 (61.6) | — | — | — | — | — | 12.1 | — | — | — |

[a] Y = Br, Z = H; [b] Y = Cl, Z = H; [c] Y = Z = Br; [d] Y = I, Z = H; [e] n siehe Tabelle 3; [f] Angabe für das analoge Chinolinderivat (17a); [g] Angaben für das analoge Pyridinderivat (34a).

nicht ganz eindeutig, weil die Reihenfolge durch Kombination der Befunde bei vielen Derivaten gewonnen wurde, die in *o*-Stellung verschiedene Substituenten trugen.

Die Stellung mehrerer gleicher *o*-Substituenten relativ zueinander ist nicht ohne Einfluß auf die ermittelte Reihenfolge^[37]. Dies könnte Ausdruck entweder eines „through-bond“-elektronischen Einflusses sein oder die verschiedenartigen „through-space“-Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Gruppen widerspiegeln. Die Effekte von 4- und 4'-Substituenten sind wohl elektronischer Natur^[37]. Dies zeigt, daß die Forderung a (siehe Abschnitt 5) im Biphenylsystem nicht ganz erfüllt ist.

Der Größenvergleich $\text{OCH}_3 - \text{CH}_3 - \text{F}$ macht deutlich, daß die Wechselwirkung der Methoxygruppe über das Sauerstoffatom stattfindet. Die Größe von R in OR-substituierten Biphenylderivaten ist jedoch nicht zu vernachlässigen^[40]. Interessant ist im Vergleich dazu die Reihenfolge abnehmenden Stützeffekts^[37a, 41] von Substituenten in 3,3'-Stellung:

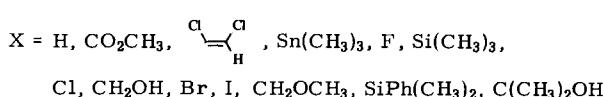
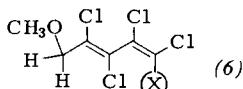


in der die Methylgruppe kleiner als Cl und die Nitrogruppe größer als Br erscheint.

Daß die laterale Wechselwirkung der Methylgruppe aufgrund ihrer kegelförmigen Gestalt^[9a, 20a] weniger stark ist als bei weitgehend kugeligen Substituenten wie Cl, steht im Einklang mit den P-Werten im Ethansystem^[30]. Der starke Stützeffekt der aromatisch gebundenen Nitrogruppe deutet an, daß hier die Ausdehnung der Nitro-Sauerstoffatome in der Ebene des Benzolrings^[42] zum Ausdruck kommt; hingegen ist die sterische Wechselwirkung der Nitrogruppe in *o*-Nitro biphenylderivaten wegen der verdrillten Orientierung der Nitrogruppe verringert. Die Beispiele zeigen die Bedeutung der Geometrie der Wechselwirkung für das Ausweichverhalten von Substituenten geringer Symmetrie (anisotroper Raumbedarf). Trotz der relativen Starrheit des Biphenylsystems werden beträchtliche Unterschiede in den Aktivierungsentropien gefunden^[43]. Ein Vergleich der Aktivierungsenthalpien wäre deshalb vorzuziehen.

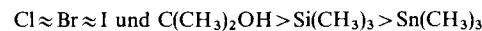
5.1.3. Butadiene

Der Stützeffekt in chiralen penta- und hexasubstituierten Butadienen (6) wurde von Mannschreck, Köbrich et al.^[44] für einige Substituenten DNMR-spektroskopisch bestimmt (Tabelle 1).



Die Reihenfolge der ΔG_c^\ddagger -Werte weist auf eine geringe Stützwirkung der „flachen“ Substituenten wie Methoxycarbonyl und Dichlorvinyl. Offensichtlich sind diese Gruppen bereits im Grundzustand aus der Ebene der Doppelbindung herausgedreht. Beim Vergleich von Cl, Br und I untereinander und

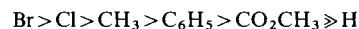
$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ mit $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ zeigt sich wieder der gegenläufige Einfluß zunehmender Bindungslängen:



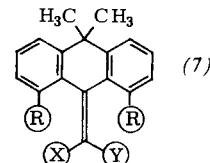
Der starke Effekt des Fluorsubstituenten ($\Delta \Delta G_c^\ddagger = 3.2 \text{ kcal/mol}$ (13.4 kJ/mol)) läßt sich dagegen kaum auf einer sterischen Basis erklären.

5.1.4. Methylendihydroanthracene

Die Geschwindigkeit der Ringinversion der Methylendihydroanthracene (7) ist wesentlich durch sterische Wechselwirkung der Reste X, Y und R bestimmt^[45]. In der Reihenfolge



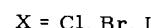
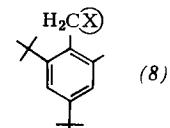
kommt wiederum die geringe sterische Wechselwirkung flacher Substituenten ($\text{C}_6\text{H}_5, \text{CO}_2\text{CH}_3$) zum Ausdruck, während die



Einordnung von CH_3 mit einem Zahnrad-(„cogwheel“-)Effekt gedeutet wird.

5.1.5. Mehrfach substituierte Arene

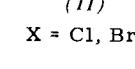
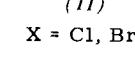
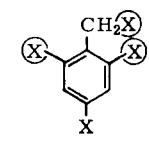
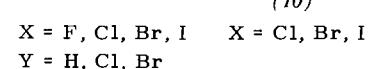
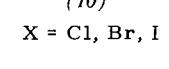
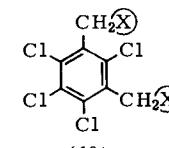
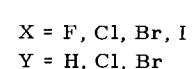
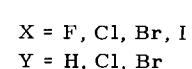
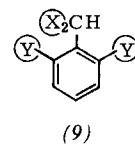
Arene mit mehreren Substituenten wurden von vielen Autoren als Modellsysteme zum Studium sterischer Wechselwirkungen

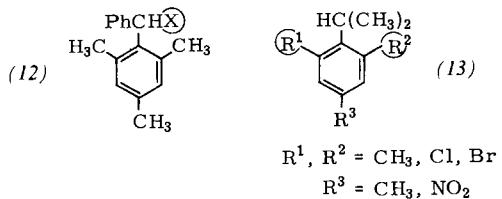


kungen gewählt. In der Verbindungsreihe (8) fand Cupas^[46] die Reihenfolge

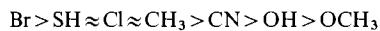


mit beträchtlichen Unterschieden in den Rotationsbarrieren (Tabelle 1). Schaefers Ergebnisse für (9), (10) (Tabelle 1)^[47a] und (11)^[47b] bestätigen diese Reihenfolge.





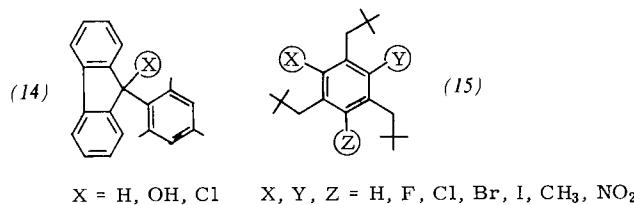
Die Größe der ΔG^\ddagger -Werte (Tabelle 1) für die Rotationsbarrieren in (12) ergibt^[48]



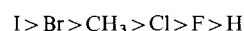
die für (13) gefundenen Gleichgewichtslagen^[48, 49] führen zu



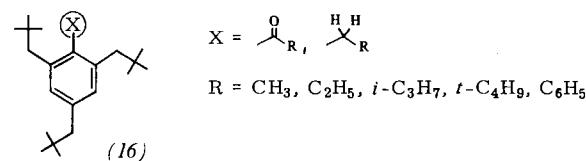
Für (14) werden mit abnehmender Größe des Substituenten X zunehmende Rotationsbarrieren des Mesitylrestes beobachtet – die sterische Wechselwirkung beeinflusst hier bevorzugt den Grundzustand^[50].



Die Rotationsbehinderung der Neopentylgruppe in mehrfach kernsubstituierten 1,3,5-Trineopentylbenzolen (15) wurde von Carter^[51] für mehrere Kombinationen von X, Y und Z untersucht. Da die gemessene Rotationsbarriere überwiegend vom kleineren Substituenten (X, Y oder Z) bestimmt ist, konnte eine vergleichende Größenbestimmung durchgeführt werden (Tabelle 1). Sie ergibt die Reihenfolge



Die Nitrogruppe (in verdrillter Orientierung) lässt sich mit $\text{Cl} > \text{NO}_2$ einordnen^[52], ähnlich ihrer Stellung in der Biphenylreihe. Lineare Freie-Energie-Beziehungen ließen sich mit den Daten von Anderson (Ethanderivate)^[30] und Cupas (Arene)^[46] aufstellen, wobei erwartungsgemäß die (15) ähnlicheren Arene (8) mit einer näher bei 1 liegenden Steigung korrelieren. Die $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ -Rotationsbarriere mehrerer Alkyl- und Acylsubstituenten X wurde im analogen System (16) verglichen^[53].

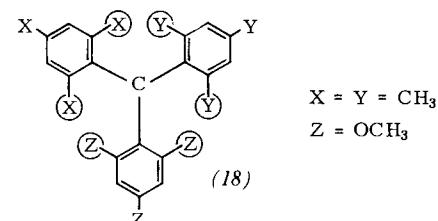
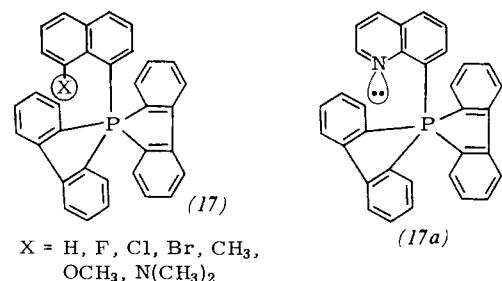


Bei zunehmender Verzweigung wird die Rotationsbarriere größer. Die Acylsubstituenten sind stärker rotationsbehindert als die entsprechenden Alkylsubstituenten. Dies ist aufgrund der größeren Spreizung der Acylgruppen und des im Vergleich zu H größeren Wirkungsbereiches von O zu erwarten^[54]. In (15), $X=Y=Z=\text{Br}$, und (15), $X=Y=\text{Br}$, $Z=\text{NO}_2$, konnten hohe Anteile an „all-cis-Konformeren“ nachgewiesen wer-

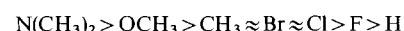
den^[55], in denen alle drei Neopentylreste nach derselben Seite des Benzolrings gerichtet sind – ein Hinweis darauf, daß sterische Effekte nicht nur unter dem Gesichtspunkt destabilisierender Wechselwirkungen gesehen werden können, sondern daß auch mit anziehenden sterischen Wechselwirkungen gerechnet werden muß^[55, 56].

5.1.6. Molekulare Propeller

Propellermoleküle^[57] bieten für das Studium sterischer Phänomene ebenfalls ein weites Feld. Hellwinkel^[58] untersuchte an den Spirophosphoranen (17) und (17a) die kombinierte



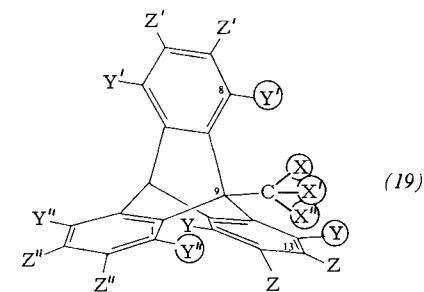
Rotation/Pseudorotation der Naphthyl- und der Spiroeinheit. Dabei zeigte sich eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Raumerfüllung des Substituenten an C-8 des Naphthylrestes (Tabelle 1). Die Reihenfolge in (17) wird zu



gefunden; noch weiter rechts ist das Elektronenpaar am Stickstoffatom in (17a) einzurufen. Die Methylgruppe des OCH_3 -Substituenten ist in (17) im Gegensatz zu den meisten anderen Systemen in die sterische Wechselwirkung einbezogen^[59]. Im Triphenylmethan (18) behindert dagegen die CH_3 -Gruppe die „Ringrotation“ stärker als die OCH_3 -Gruppe^[60].

5.1.7. Triptycene

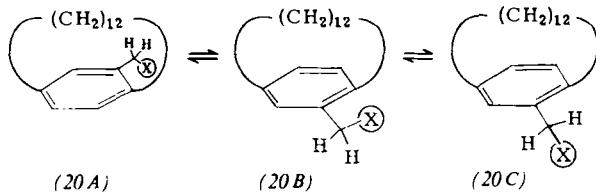
Interessante Aufschlüsse über die Auswirkung der relativen Orientierung kollidierender Gruppen auf Rotationsschwellen



und Gleichgewichtslagen lassen 9-(Brückenkopf) und 1,8- oder 1,8,13-(*peri*-)-substituierte Triptycene (19) erwarten^[61]. In diesem System können sowohl „end-on“-Wechselwirkungen (Variation der Substituenten X) als auch „side-on“-Wechselwirkungen (Variation der Substituenten Y) untersucht werden. Die vorliegenden Daten lassen allerdings noch keine eindeutigen Schlüsse zu. Für $X=X'=X''=Y=Y''=Z=Z'=Z''=H$, $Y=OCH_3$, wird überraschenderweise eine größere Wechselwirkung als für die analoge Verbindung mit $Y=CH_3$ gefunden. Die beste Erklärung hierfür ist die Annahme einer zahnradartig gekoppelten Rotation der beiden Methylgruppen in 1- und 9-Stellung^[61] („Gear-Effekt“^[62]), die hier exakt wie Stirnzahnräder angeordnet sind. Die beiden sphärischen Substituenten Cl und Br ordnen sich dagegen in ihrer Größe erwartungsgemäß ($Br > Cl$) ein. Die Lage des Konformerengleichgewichtes bei 9-benzylsubstituierten Triptycenen zeigt neben abstoßenden sterischen Effekten auch anziehende Wechselwirkungen, die durch Charge-Transfer-Stabilisierung erklärt wurden^[63]. Nichtsterische Effekte zeigen sich also auch hier vor allem für Gleichgewichtslagen mit ihren relativ geringen Energieunterschieden von Bedeutung.

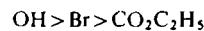
5.2. Sterische Hinderung der Ringinversion in Phanen

Überbrückte Verbindungen^[64] haben in neuerer Zeit viel zum Verständnis sterischer (und elektronischer) Effekte beige-

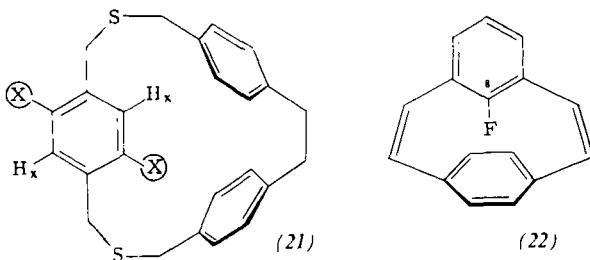


tragen^[65]. Dabei ist eine Fülle von wertvollen Detailinformationen bekannt geworden. In einigen Fällen wurden vergleichende Untersuchungen mit variierten Substituenten durchgeführt:

Im Parabenzenophansystem (20) wurde für die Aktivierungsenergie der Prozesse $(A) \rightleftharpoons (B) \rightleftharpoons (C)$ die Reihenfolge

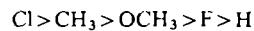


gefunden^[66], die dem Ausmaß der sterischen Hinderung der Benzylrotation zugeschrieben wurde. Die überraschende Reihenfolgedürfte jedoch eher für einen sterischen Grundzustands- effekt sprechen.

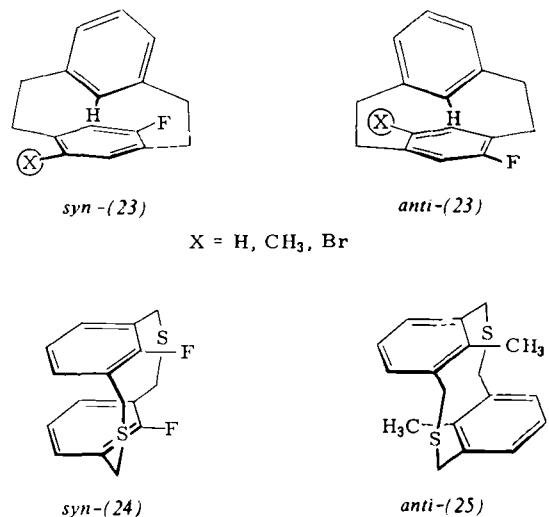


Tabushi et al.^[6,7] verglichen die chemische Verschiebung des H_X-Protons in (21) mit der des H_X-Protons im Dithiol-Produkt (entsprechend substituiertes 1,4-Benzoldimethan-thiol). Mit zunehmender sterischer Abstoßung zwischen X und den

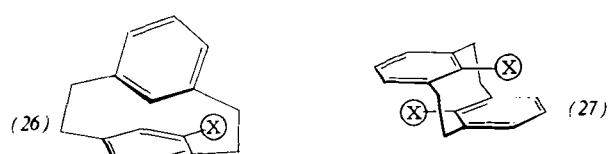
unsubstituierten Benzolringen vermindert sich deren Ringstrom-Einfluß auf die H_x -Verschiebung. Die Reihenfolge



entspricht der Erwartung, abgesehen von $\text{Cl} > \text{CH}_3$. Wenn das Dithiol als Vergleichssubstanz zulässig ist, könnte sich darin eine verstärkte Abstoßung (oder verminderte Anziehung) der aromatischen π -Wolke und des elektronegativen Substituenten Cl gegenüber der CH_3 -Gruppe ausdrücken. Eine überraschend starke destabilisierende Wechselwirkung zwischen dem Substituenten F und einem aromatischen π -System fand auch Boekelheide^[68] im 8-Fluor[2.2]metaparabenzenophandi-en (22). Ersatz von H durch F in Position 8 verringert die Flipgeschwindigkeit des *meta*-Rings um einen Faktor von mindestens 10^{11} . Da sich aus den Bindungslängen und van-der-Waals-Radien von H und F eine Zunahme von nur 50 pm ergibt, stellt sich die Frage, ob die Potentialfunktion der Abstoßung in diesem Bereich tatsächlich so steil verläuft oder ob



eine besonders stark destabilisierende Wechselwirkung zwischen F und der π -Wolke vorliegt. Aus der Lage des *syn/anti*-Gleichgewichts in den Metaparaphanen (23) wird allerdings die erwartete Reihenfolge abgeleitet (Tabelle 1):



außergewöhnlichen Abstoßung zwischen einer π -Wolke und einem Fluoratom gedeutet werden. Demgemäß dürften hier anziehende Kräfte im Spiel sein^[68].

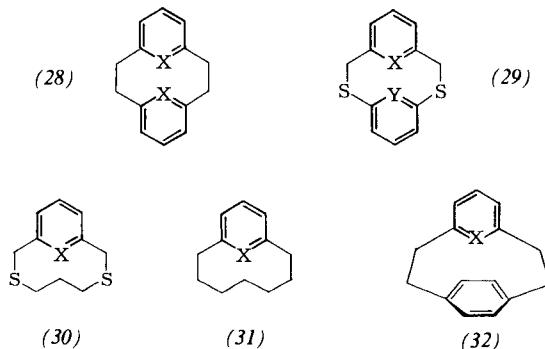
Für die nach



abnehmenden *syn*-Anteile im Metaparaphansystem (26) wird hauptsächlich sterische Abstoßung angenommen^[69, 70]. Als

geeignet für die Untersuchung spezieller Wechselwirkungen zwischen Substituenten X und aromatischen π -Systemen könnte sich das [2.2]Metaphansystem (27) erweisen, dessen Konformation sich anhand der $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten (H-Atome der Ethylenbrücken) sehr exakt bestimmen lässt^[71].

Besonders ausgeprägt zeigen sich sterische Einflüsse dann, wenn die kollidierenden Molekülteile durch starre Gruppen in räumliche Nähe gezwungen werden und die Zahl der Ausweichmöglichkeiten auf ein Minimum reduziert wird. Dies ist bei intraanularen Wechselwirkungen in hohem Maße der Fall. Da Bindungsdehnung oder -stauchung in keinem Fall erheblich zur Gesamtspannung beiträgt^[12, 72], wird die oft beträchtliche van-der-Waals-Wechselwirkungsenergie zum Teil in Winkeldeformation und Torsion auch der starren Gruppen umgesetzt^[72]. In geeigneten Strukturen erhält man somit einen besonders hohen Anteil an „non-bonded interactions“. Allerdings können die energetischen Resultate solchermaßen verstärkter sterischer Wechselwirkungen nur noch in den Aktivierungsparametern dynamischer Prozesse erfasst werden, und auch hier gibt es meistens nur wenige Möglichkeiten zur Variation der kollidierenden Gruppen, wenn es nicht gelingt, das System ohne entscheidende Strukturveränderung den sterischen Erfordernissen anzupassen. Viele der an Phansystemen untersuchten konformativen Prozesse mit intraanularer sterischer Wechselwirkung lassen deshalb eine Größenordnung von Substituenten nur als zweiseitigen Vergleich im Sinne einer Entscheidung starr/nicht starr zu. Immerhin konnten an solchen Systemen einige bedeutsame Details studiert werden, wie etwa die Frage nach der „Größe“ des freien Elektronenpaars am Stickstoff, die sich aus Konformationsuntersuchungen an Piperidinen ergeben hatte^[73].



Phane der Typen (28)–(32), X=N, zeigen in allen Fällen niedrigere Umklappschwellen als die carbocyclischen Analoga (X=C—H) (Tabelle 2):

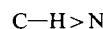
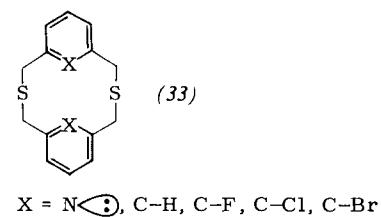


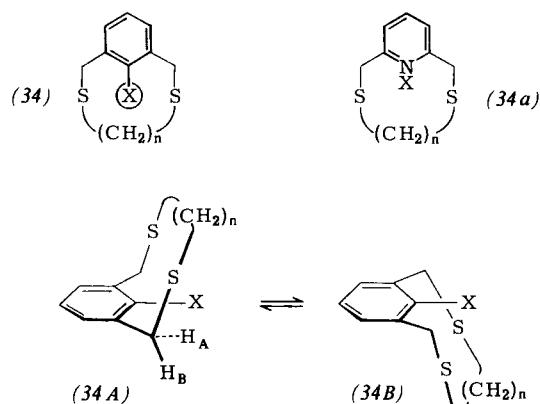
Tabelle 2. Zur quantitativen Erfassung des „Raumbedarfs“ von Elektronenpaaren. ΔG_c^\ddagger -Werte in kcal/mol (kJ/mol).

| X | Y | (28) | (29) | (30) | (31) | (32) |
|-----|-----|---------------------|-------------------|-----------------------|---------------------|---------------------------|
| N | N | 14.8 (62.0) [74] | <13.6 (<57.0) | <10.2 (<42.7) [76] | 9.0 (37.7) [76] | 10.7 (44.8) [79] |
| C—H | C—H | > 27 (>113) [75] | >23 (>96) [75] | 10.2 (42.7) [77] | 11.5 (48.2) [78] | 20.6 (86.3) [65 b, 68] |
| C—H | N | | 20.5 (85.9) | | | |

Wird der intraanulare Substituent in solchen Systemen vergrößert, dann steigen die Umklappbarrieren stark an: Im



[3.3]Dithiametabenophan (33), X=C—H, und im Pyridin-Analogon (33), X=N, ist die Inversion des Mediocyclus für die DNMR-Methode zu schnell; für X=C—F ist sie beobachtbar, und für X=C—Cl oder C—Br liegt sie oberhalb des zugänglichen Temperaturbereichs^[80].



Im Phansystem (34) dagegen lässt sich durch Wahl einer geeignet langen aliphatischen Kette ein Cyclusdurchmesser einstellen, der den intraanularen Substituenten X im Topomericierungsprozeß^[81] $(34A) \rightleftharpoons (34B)$ jeweils gerade noch durch das Ringinnere passieren lässt^[82]. Der Meßbereich lässt sich hier dem Substituenten anpassen. Folgende Vorteile werden damit erreicht:

- Jeder Substituent trifft auf den gleichen Wechselwirkungspartner; Effekte unterschiedlicher Polarisierbarkeit können deshalb dem Substituenten allein zugeordnet werden.
- Durch die Flexibilität der Kette ist keine unterschiedliche sterische Destabilisierung des Grundzustandes vorhanden^[83].
- Die Kette enthält nur unpolare Bindungen. Spezifische Wechselwirkungen zwischen Substituent und Kette sind deshalb unwahrscheinlich.
- Die Kollision erfolgt nicht quasi „eindimensional“, sondern in einem „zweidimensionalen“ Gürtel, da die Oligomethyl-

lenbrücke den intraanularen Substituenten im Übergangszustand „umfaßt“.

e) Die als AB-System absorbierenden benzylyischen Protonen erscheinen lediglich in geringem Maße ferngekoppelt. Dadurch wird die DNMR-Analyse einfach.

Dank der synthetischen Variabilität konnte schon für eine große Anzahl von Substituenten X die freie Aktivierungsenthalpie der Diastereotopomerisierung gemessen werden (Tabelle 3); die Reihe läßt sich unschwer auf weitere Substituenten ausdehnen. Die sterische Wechselwirkung der meisten Substituenten wurde bei zwei oder drei Brückenlängen $n+4$ untersucht.

In Abbildung 1 sind die ΔG_c^{\ddagger} -Werte für (34) und (34a) in Abhängigkeit von n aufgetragen. Es zeigt sich, daß $\Delta G_c^{\ddagger} = f(n)$ in allen Fällen ähnliche Steigungen aufweist, wenn auch einige Überschneidungen vorkommen. Die Geraden für Substituenten, deren DNMR-Untersuchung bei nur einer Brückenlänge möglich war, wurden interpoliert.

Der Wert von n bei $\Delta G_c^{\ddagger} = 15$ kcal/mol (62.8 kJ/mol) könnte als Maß für die Größe eines Substituenten gelten („n-Werte“, Tabelle 1). Dieser ΔG_c^{\ddagger} -Wert entspricht einer Koaleszenz bei 30°C. Wünschenswert wäre allerdings eine exakte $\Delta H^{\ddagger} = f(n)$ -Beziehung. Unterschiedliche $\Delta H^{\ddagger}/n$ -Werte könnten dann mit unterschiedlicher Polarisierbarkeit/Bindungsdeformierbarkeit dieser Substituenten in Beziehung gesetzt werden. ΔG_c^{\ddagger} -Werte können die nur ungenau meßbaren ΔH^{\ddagger} -Werte ersetzen, wenn ΔS^{\ddagger} für gleiche Kettenlängen gleich (unabhängig vom Substituenten) ist.

Vollständige Linienform-Analysen^[84] für einige geeignete Cyclen (34), X=CH₃, n=7, 8, und (34), X=OCH₃, n=9, brachten folgende Ergebnisse: ΔS^{\ddagger} wird mit zunehmender

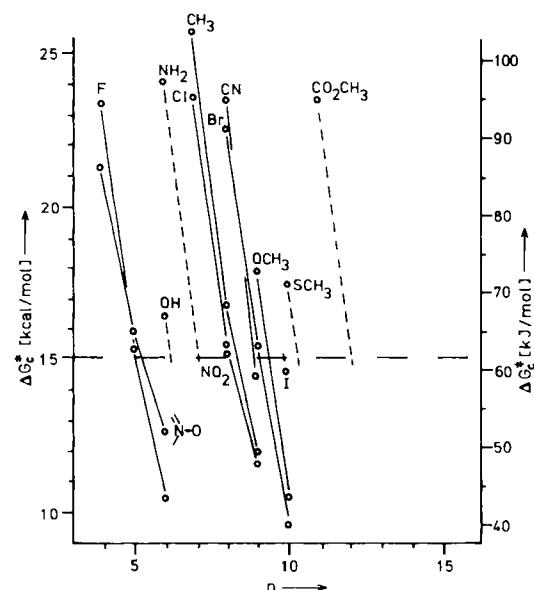


Abb. 1. Abhängigkeit der freien Aktivierungsenthalpien ΔG_c^{\ddagger} für den Topomerisationsprozeß $(34A) \rightleftharpoons (34B)$ von der Brückenlänge n+4 in den Metaphanen (34) und (34a). n-Werte: Schnittpunkte der Geraden mit $\Delta G_c^{\ddagger} = 15$ kcal/mol (62.8 kJ/mol).

Aktivierungsenthalpie und zunehmender Brückenlänge stärker negativ; wenig symmetrische Substituenten tragen ebenfalls zur Verringerung von ΔS^{\ddagger} bei. Dies steht im Einklang mit der Erwartung, daß im Übergangszustand des Prozesses $(34A) \rightleftharpoons (34B)$ die Rotationsmöglichkeiten von Kettengliedern und Substituenten X eingeengt werden. Der Vergleich von ΔG_c^{\ddagger} -Werten ist also nicht ohne Probleme^[25, 81]. Substituenten mit gleichen n-Werten dürfen jedoch gleich groß

Tabelle 3. Freie Aktivierungsenthalpien bei der Koaleszenztemperatur (ΔG_c^{\ddagger}) für den Topomerisationsprozeß $(34A) \rightleftharpoons (34B)$ [82] der Metaphane (34) und (34a) nach steigenden n-Werten der Substituenten geordnet (Angaben in kcal/mol (kJ/mol)).

| X | n | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 12 |
|---|---|---------------------------|--------|---------|---------|--------|--------|--------|----|----|
| (34a), $\text{--N}(\text{H})\text{---}$ | | $T_c < -60^\circ\text{C}$ | | | | | | | | |
| --H | | 10.2 | | | | | | | | |
| | | (42.7) | | | | | | | | |
| --F | | 23.5 | 15.3 | 10.5 | | | | | | |
| | | (98.4) | (64.1) | (44.0) | | | | | | |
| (34a) → O | | 21.3 | 15.8 | 12.7 | | | | | | |
| | | (89.2) | (66.2) | (53.2) | | | | | | |
| --OH | | | | 16.3 | | | | | | |
| | | | | (68.3) | | | | | | |
| --NH ₂ | | | | 24.0 | | | | | | |
| | | | | (100.5) | | | | | | |
| --NO ₂ | | | | | 15.2 | | | | | |
| | | | | | (63.7) | | | | | |
| --Cl | | | | | 23.5 | 15.4 | 11.6 | | | |
| | | | | | (98.4) | (64.5) | (48.6) | | | |
| --CH ₃ | | | | | 25.8 | 16.6 | 12.0 | | | |
| | | | | | (108.1) | (69.5) | (50.3) | | | |
| --CN | | | | | 23.6 | 14.5 | | | | |
| | | | | | (98.8) | (60.7) | | | | |
| --Br | | | | | 22.5 | 15.4 | 9.5 | | | |
| | | | | | (94.2) | (64.5) | (39.8) | | | |
| --OCH ₃ | | | | | 23.2 | 17.9 | 10.5 | | | |
| | | | | | (97.3) | (75.0) | (44.0) | | | |
| --I | | | | | | | 14.6 | | | |
| | | | | | | | (61.2) | | | |
| --SCH ₃ | | | | | | | 17.4 | | | |
| | | | | | | | (72.9) | | | |
| --CO ₂ CH ₃ | | | | | | | 23.6 | | | |
| | | | | | | | (98.8) | | | |
| --SO ₂ CH ₃ | | | | | | | | 16.9 | | |
| | | | | | | | | (70.8) | | |

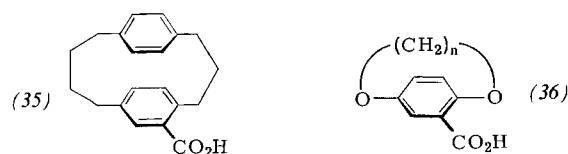
sein, wenngleich der Sprung zwischen verschiedenen n-Werten schwer zu quantifizieren ist.

Die hier vorgestellte Methode ordnet Substituenten nach ihrem Umfang; die bewegliche $(CH_2)_n$ -Kette paßt sich Substituenten verschiedener Form^[83] an. Die Übertragung der in diesem System gefundenen Ergebnisse auf andere Systeme ist also nicht ohne weiteres möglich. Die vielfach unterschiedliche Einordnung besonders von unsymmetrischen Substituenten je nach Meßmethode zeigt, wie stark ein Ergebnis von speziellen strukturellen Gegebenheiten abhängen kann. Ziel solcher konformativen Untersuchungen muß deshalb sein, Einzeleffekte des weitgefaßten Begriffs der „sterischen Wechselwirkungen“ durch Anwendung vieler Meßmethoden zu isolieren und zu charakterisieren. Dazu ist nicht nur eine große Auswahl an Systemen notwendig, sondern auch eine nach Strukturmerkmalen abgestufte Variation innerhalb dieser Systeme. Der Effekt der Veränderung von Einzelparametern innerhalb ähnlicher Verbindungsgruppen wird im folgenden an einigen Beispielen gezeigt.

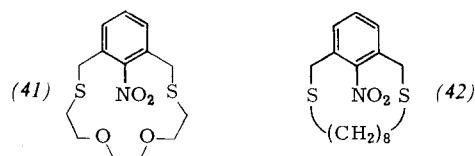
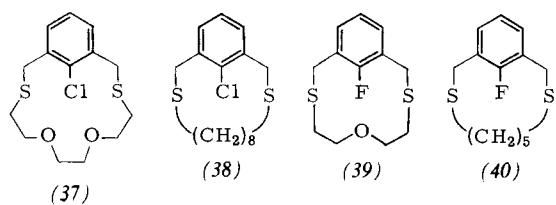
5.3. Variation einzelner Parameter

5.3.1. Größe des Mediocyclus

Eine Veränderung der Ringweite des Mediocyclus beeinflußt die Ringinversionsbarrieren sehr stark: In den Phanen (34) führt im sterisch kritischen Bereich eine Verkürzung der Brücke um eine Methylengruppe zu einer Erhöhung von ΔG_c^\ddagger um ca. 7 kcal/mol (29.3 kJ/mol). Das [4.3]Parabenzophan (35)^[85] racemisiert meßbar, das entsprechende [4.4]Phan ist nicht mehr in die Enantiomere trennbar. Das Paraphan (36), n=9, ist oberhalb 70°C racemisierbar, (36), n=8, ist stabil, (36), n=10, ist nicht trennbar^[86, 87].



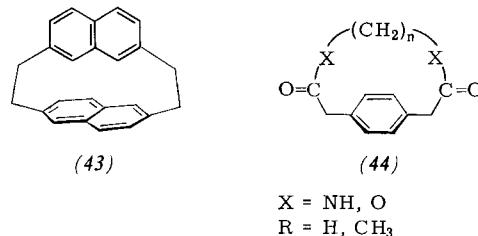
Ersetzt man Methylengruppen durch Heteroatome, dann zeigen sich im allgemeinen die von der Veränderung der Bindungslängen her erwarteten Effekte. So erleichtert der Ersatz von $-\text{CH}_2-$ durch $-\text{S}-$ stets die Inversion des Mediocyclus, wie beim Vergleich der Phane (28) und (29) sowie (31) und (30) deutlich wird. Ersetzt man in den Phanen (33) oder (34) $-\text{S}-$ durch $-\text{N}(\text{Tos})-$ ¹⁸⁸¹, dann steigt die Inversionsbarriere um ca. 5 kcal/mol (20.9 kJ/mol). Beim Dioxaphan-



(37) ist jedoch – entgegen der Erwartung – die Topomerisierungsschwelle um ca. 1 kcal/mol (4.2 kJ/mol) niedriger als bei (38)^[89] – ein Zeichen, daß die Verkürzung der Kette um viermal 11 pm durch die höhere Flexibilität der C—O—C-Bindung und den Wegfall einiger *gauche*-H-H-Wechselwirkungen wettgemacht werden kann. In (39) und (41) liegen die ΔG^\ddagger -Werte wiederum höher als in den entsprechenden Verbindungen (40) und (42). Die Art der Atome, die innersterische Wechselwirkung treten, ist also von Bedeutung^[89, 90].

5.3.2. Flexibilität

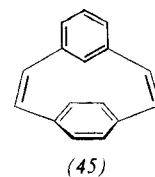
Die Veränderung der Molekülflexibilität hat auch in anderen Systemen merkliche Auswirkungen: Obwohl im [2.2]Naphthalinophan (43) zwei intraanulare H- π -Wechselwirkungen vorliegen, ist der Ring-Flipvorgang nicht stärker behindert als beim [2.2]Metaparaphan (32), X=C—H^[91]. Dies kann mit der erhöhten Flexibilität von Naphthalin verglichen werden.



chen mit Benzol gedeutet werden^[91-94]. Baut man in die Methylenbrücke von [n]Parabenzenophanen wie (44) starre Ester- oder Amidgruppierungen ein, dann steigt die Behinderung der *p*-Phenyl-Ringrotation stärker als die Veränderung der Bindungslängen allein erwarten lässt^[95].

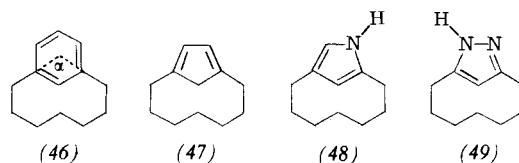
5.3.3. Veränderungen im Grundgerüst

Bereits relativ geringe Veränderungen im Molekülgrundgerüst können sich recht drastisch auswirken. Ein Vergleich der Koaleszenztemperaturen des Flip-Prozesses im Metaparabenzenophan (32), $X=C-H$ ($T_c=157^\circ C$) mit der des Dienis (45) ($T_c=-96^\circ C$)^[65b, 68] zeigt deutlich die verringerte

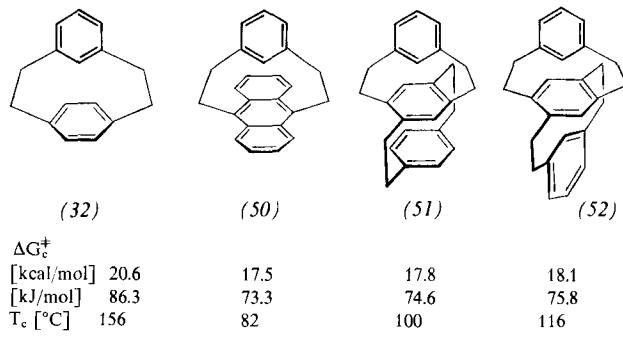


sterische Wechselwirkung als Folge der Winkelauflaufweitung in der Brücke^[96]. In der Reihe (46)–(49) steigt mit zunehmendem Winkel α die freie Aktivierungsenthalpie der Ringinversion rasch an^[97, 98]; ΔG_c^{\ddagger} beträgt für (46) 11.5 kcal/mol (48.2 kJ/mol), für (47) 18.2 (76.2), und für (48) und (49) > 23 (> 96).

Aus dem Vergleich der Koaleszenztemperaturen^[99] oder ΔG^\ddagger -Werte für (50)^[68], (51) und (52)^[100] mit denen des



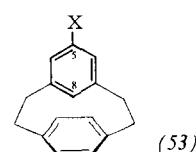
Stammkörpers (32), $X=C-H$, lassen sich Einflüsse auf Grund- und Übergangszustände ableiten. In (50) ist durch $\pi-\pi$ -Wechselwirkung zwischen *m*-Phenylenkern und Anthracengerüst der Grundzustand destabilisiert, der Übergangszustand relativ zum [2.2]Metapheraphan jedoch wegen geringeren



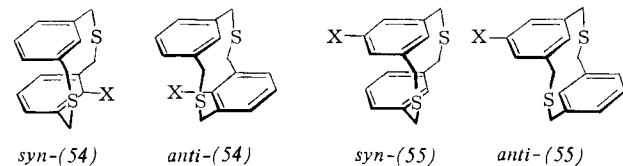
Verlusts an Mesomerieenergie stabilisiert. In (51) und (52) wird offensichtlich durch die vorgegebene wannenartige Deformation^[101] des mittleren Benzolrings der Flip erleichtert.

5.3.4. Substituenteneinflüsse

Eine starke sterische Kompression von Atomen und Bindungen kann nicht ohne Einfluß auf die Elektronenverteilung im Molekül bleiben. Da auch Substituenten die Elektronenverteilung verändern, sollte ein Substituenteneinfluß auf sterisch gehinderte Vorgänge feststellbar sein. Boekelheide fand im [2.2]Metaparabenzenophan (53) einen beträchtlichen Einfluß der Substituenten an C-5 auf die Topomerisierungsschwelle^[68, 102]. Die gefundene Beziehung zwischen $\log(k_x/k_H)$ und den Hammettschen σ -Parametern ließ sich durch die Annahme zweier gegenläufiger Effekte deuten: Stabilisierung des Grundzustandes durch elektronenziehende Substituenten über Charge-Transfer-Wechselwirkung von *m*- und *p*-Ring sowie Destabilisierung des Übergangszustandes durch elektronenspendende Substituenten, die der Ladungsverdrängung von H-8 und C-8 im Übergangszustand entgegenwirken.



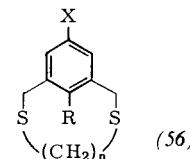
X = H, F, Br, NO₂, COCH₃, NH₂, OCH₃



In den Verbindungen (54) und (55) liegen die Phane mit X=NO₂ bevorzugt in der *syn*-Konformation vor, diejenigen mit X=NH₂ dagegen in der *anti*-Konformation^[103]. Dadurch wird die Vermutung von CT-Wechselwirkungen in (53) gestützt^[104].

Im Metabenzenophansystem (56) sind solche gegenläufigen Effekte nicht zu erwarten. Die extraanularen Substituenten

zeigen hier jedoch ebenfalls merkliche Einflüsse auf die Topomerisierungsbarriere^[84]. Eine lediglich gute Korrelation ($r=0.9$, 0.93 und 0.98) besteht hier mit σ_R^0 -Parametern^[105]; Hammett-Parameter mit induktivem Anteil ergaben keinerlei Korrelation. Der Substituenteneinfluß steigt mit zunehmender steri-



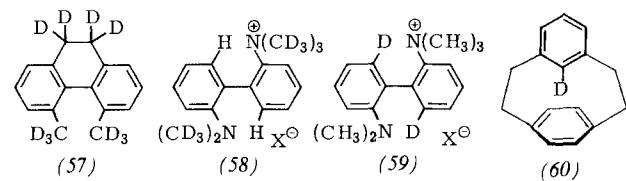
X = H, F, Cl, Br, I, NO₂, NH₂, NHAc, *t*-C₄H₉, CH₃, CO₂C₂H₅, CN
R = CH₃, OCH₃; n = 7, 8, 9

scher Spannung des Übergangszustandes und zunehmender polarisierender Wirkung des Substituenten R. Daraus ist zu schließen, daß im Übergangszustand der Topomerisierung (34A) \rightleftharpoons (34B) der intraanulare Substituent stark „out of plane“ verbogen ist und so vor allem das π -System beeinflußt^[106].

5.3.5. Deuterium-Isotopeneffekte

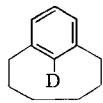
Bartell^[107] hat als erster auf die Bedeutung der kleineren Vibrationsamplitude der C—D-Bindung gegenüber der C—H-Bindung für die Erklärung sekundärer Deuterium-Isotopeneffekte hingewiesen^[108]. Daß Deuterium weniger Raum beansprucht als Wasserstoff, hat sich danach in zahlreichen Fällen nachweisen lassen. Der Effekt ist so klein, daß sein Nachweis als Indiz für die Empfindlichkeit der Meßmethode auf sterische Wechselwirkungen gelten kann:

H. C. Brown^[109] fand bis zu 0.23 kcal/mol (0.96 kJ/mol) erhöhte Reaktionswärmen bei der Bildung des BF₃-Addukts, wenn 2,6-Dimethylpyridin durch 2,6-Bis(trideuteriomethyl)pyridin ersetzt wurde. Im Biphenylsystem wurden der Einfluß von Isotopen auf die Racemisierungsgeschwindigkeit untersucht^[110–112]. Hier wird erneut die Bedeutung der Geometrie der energiebestimmenden Struktur deutlich. In (58) wurde im Unterschied zu (57) ($k_D/k_H=1.18$)^[110] und (59) ($k_D/k_H=1.18$)^[111] trotz der Anwesenheit von 15 D-Atomen kein Isotopeneffekt gefunden^[112]. Die D-Atome sind offensichtlich nicht an einer „end-on“-Wechselwirkung im planaren Übergangszustand beteiligt, so daß die kürzere Bindungslänge nicht zum Tragen kommt. Das Metaparabenzenophan (60)^[68, 113] erzwingt dagegen solch eine Wechselwirkung in extremem Maß und zeigt demgemäß mit $k_D/k_H=1.20$ einen recht hohen Isotopeneffekt auf die Flip-Geschwindigkeit.

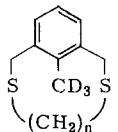


Im Metaphan (61) liegen ähnliche Verhältnisse vor^[78]. Die Koaleszenztemperatur des deuterierten Derivats ist um ca. 3.5°C niedriger als die der deuteriumfreien Verbindung ($k_D/k_H=1.07$). In den Metaphanen (62) konnte dagegen trotz

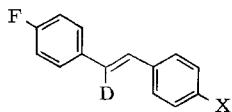
dreier D-Atome kein Isotopeneffekt festgestellt werden – die Orientierung ist hier offensichtlich weniger günstig^[84].



(61)



(62), n = 7,8



(63)

In (63) wird der Substituenteneffekt auf die ¹⁹F-chemische Verschiebung anscheinend besser als in der deuteriumfreien Verbindung übertragen^[114] – ein Beispiel für einen sterischen Isotopeneffekt selbst in einer sterisch wenig gehinderten Verbindung.

Eingegangen am 1. Oktober 1976 [A 167]

- [1] F. E. Ray: *Organic Chemistry*. Lippincott, Chicago 1941.
- [2] F. Kehrmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41, 4357 (1908).
- [3] V. Meyer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27, 510 (1894).
- [4] R. Wegscheider, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28, 1471 (1895).
- [5] S. Goldschmitt in K. Freudenberg: *Stereochemie*. Deuticke, Leipzig 1933, S. 451.
- [6] L. Anschütz, Angew. Chem. 41, 691 (1928).
- [7] Ältere Übersichten: a) E. D. Hughes, Quart. Rev. 2, 107 (1948); b) M. S. Newman: *Steric Effects in Organic Chemistry*. Wiley, New York 1956.
- [8] Erklärungen zur Benennung sterischer Effekte finden sich bei: a) W. J. le Noble: *Highlights of Organic Chemistry*. Dekker, New York 1974, S. 201ff.; b) siehe [14c], S. 215, 284; c) J. March: *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*. McGraw-Hill, New York 1968, S. 116, 233; d) siehe [37a]; e) siehe [7b]; f) zur sterischen Spannung vgl. auch J. F. Lieberman, A. Greenberg, Chem. Rev. 76, 311 (1976); g) zum Reflexeffekt vgl. H. Dürr, G. Ourisson, B. Waegell, Chem. Ber. 98, 1859 (1965).
- [9] a) H. A. Stuart: *Molekülstruktur*. Springer, Berlin 1967, S. 81; b) A. Bondi, J. Phys. Chem. 68, 441 (1964).
- [10] S. C. Nyburg, J. T. Szymański, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1968, 669.
- [11] a) Siehe [9a], S. 97; b) G. Briegleb, Fortschr. Chem. Forsch. 1, 642 (1950); c) W. Koltun, Biopolymers 3, 665 (1965); d) vgl. auch F. Vögtle, Chem.-Ztg. 96, 692 (1972).
- [12] a) T. L. Hill, J. Chem. Phys. 14, 465 (1946); b) F. Westheimer in [7b], dort S. 523; Übersichten: c) J. E. Williams, P. J. Stang, P. v. R. Schleyer, Annu. Rev. Phys. Chem. 19, 531 (1968); d) H. A. Scheraga, Adv. Phys. Org. Chem. 6, 103 (1968). Beispiele für neuere Force-Field-Berechnungen: e) N. L. Allinger, J. F. Viskocil, U. Burkert, Y. Yuh, Tetrahedron 32, 33 (1976); f) N. L. Allinger, M. J. Hickey, J. Kao, J. Am. Chem. Soc. 98, 2741 (1976); g) J. Andose, K. Mislow, ibid. 96, 2168 (1974).
- [13] Eine detaillierte Betrachtung findet sich bei: a) R. W. Taft jr. in [7b], dort S. 561, 660; b) siehe [19b], S. 20.
- [14] a) J. Burgers, M. A. Hoefnagel, P. E. Verkade, H. Vissier, B. M. Wepster, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 77, 491 (1958); b) W. F. Forbes, W. A. Mueller, Can. J. Chem. 33, 1145 (1955); c) vgl. auch L. N. Ferguson: *The Modern Structural Theory of Organic Chemistry*. Prentice Hall, Englewood Cliffs 1963, S. 345, 510; d) B. M. Wepster, Progr. Stereochem. 2, 99 (1958); e) G. H. Beaven, E. A. Johnson in G. W. Gray: *Steric Effects in Conjugated Systems*. Butterworths, London 1958.
- [15] J. E. Ungnade, J. Am. Chem. Soc. 76, 5133, 1601 (1954).
- [16] F. B. Mallory, C. W. Mallory, M.-C. Fedarko, J. Am. Chem. Soc. 96, 3536 (1974).
- [17] Vgl. [13a], dort S. 556.
- [18] Vgl. auch [5–7].
- [19] a) L. P. Hammett: *Physikalische Organische Chemie*. 2. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1973, S. 345; b) J. Hine: *Structural Effects on Equilibria in Organic Chemistry*. Wiley, New York 1975, S. 65; c) H. H. Jaffé, Chem. Rev. 53, 191 (1953); d) D. H. McDaniel, H. C. Brown, J. Org. Chem. 23, 420 (1958); e) vgl. auch [13a]; f) N. B. Chapman, J. Shorter: *Advances in Linear Free Energy Relationships*. Plenum Press, London 1972.
- [20] a) M. Charton, J. Am. Chem. Soc. 91, 615 (1969); b) 97, 1552 (1975); c) J. Org. Chem. 41, 2217 (1976); d) vgl. auch D. F. DeTar, C. J. Tenpas, J. Am. Chem. Soc. 98, 4567 (1976).
- [21] D. D. Davis, A. J. Surmatis, G. C. Robertson, J. Organomet. Chem. 46, C9 (1972).
- [22] H. C. Brown, D. Gintis, L. Domash, J. Am. Chem. Soc. 78, 5387 (1956).
- [23] a) Siehe auch [13a], S. 633; b) siehe [19b], S. 229.
- [24] „Substituologe“ Verbindungen (vgl. [64b]) unterscheiden sich nur durch Austausch eines (oder mehrerer) Substituenten.
- [25] a) G. Binsch, Top. Stereochem. 3, 97 (1966); b) I. O. Sutherland, Ann. Rep. NMR Spectrosc. 4, 71 (1971); c) L. M. Jackman, F. A. Cotton: *Dynamit Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. Academic Press, New York 1975.
- [26] J. D. Kemp, K. S. Pitzer, J. Chem. Phys. 4, 749 (1936).
- [27] a) E. B. Wilson, Adv. Chem. Phys. 2, 367 (1959); b) D. J. Millen, Prog. Stereochem. 3, Vol. 4 (1962); c) J. P. Lowe, Prog. Phys. Org. Chem. 6, 1 (1968); d) Science 179, 527 (1973); e) G. Karabatos, D. J. Fenoglio, Top. Stereochem. 5, 167 (1970); f) S. Sternhell in [25c], dort S. 163; g) E. B. Wilson, Chem. Soc. Rev. 1, 293 (1972).
- [28] a) G. J. Szasz, J. Chem. Phys. 23, 2449 (1955); b) I. R. Epstein, W. N. Lipscomb, J. Am. Chem. Soc. 92, 6094 (1970); c) vgl. auch [27, 30].
- [29] a) F. J. Weigert, M. B. Winstead, J. I. Garrels, J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 92, 7359 (1970); b) B. L. Hawkins, W. Bremser, S. Borcic, J. D. Roberts, ibid. 93, 4472 (1971).
- [30] a) J. E. Anderson, H. Pearson, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1971, 871; b) Tetrahedron Lett. 1972, 2779; c) J. E. Anderson, C. W. Doecke, H. Pearson, J. Chem. Soc. Perkin II 1976, 336.
- [31] a) J. Hirsch, Top. Stereochem. 1, 199 (1967); b) zum „A-Wert“ einer exocyclischen Doppelbindung vgl. J. B. Lambert, R. R. Clikeman, J. Am. Chem. Soc. 98, 4203 (1976).
- [32] S. Winstein, N. J. Holness, J. Am. Chem. Soc. 77, 5562 (1955).
- [33] a) E. L. Eliel, Angew. Chem. 77, 784 (1965); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 4, 761 (1965); b) E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal, G. A. Morrison: *Conformational Analysis*. Wiley, New York 1965; c) E. L. Eliel, J. Chem. Educ. 37, 126 (1960).
- [34] Vgl. hierzu a) S. Wolfe, Acc. Chem. Res. 5, 102 (1972); b) E. L. Eliel, ibid. 3, 1 (1970); c) N. S. Zefirov, L. G. Gurvich, A. S. Shashkov, M. Z. Krimer, E. A. Vorab'eva, Tetrahedron 32, 1211 (1976).
- [35] a) F. R. Jensen, C. H. Bushweller, B. H. Beck, J. Am. Chem. Soc. 91, 344 (1969); b) A. J. Berlin, F. R. Jensen, Chem. Ind. (London) 1960, 998.
- [36] D. S. Bailey, J. A. Walder, J. B. Lambert, J. Am. Chem. Soc. 94, 177 (1972).
- [37] Übersichten zum Biphenylsystem: a) E. L. Eliel: *Stereochemistry of Carbon Compounds*. McGraw-Hill, New York 1962, S. 156ff.; b) R. Adams, H. C. Yuan, Chem. Rev. 12, 261 (1933); c) H. Gilman: *Organic Chemistry*. Wiley, New York 1938.
- [38] R. W. Stoughton, R. Adams, J. Am. Chem. Soc. 54, 4426 (1932).
- [39] W. M. Stanley, R. Adams, J. Am. Chem. Soc. 52, 1200 (1930).
- [40] Vgl. [37c], dort S. 285.
- [41] a) Vgl. auch [48]; b) W. Theilacker, R. Hopp, Chem. Ber. 92, 2293 (1959); c) A. G. Pinkus, H. C. Custard, Can. J. Chem. 53, 2024 (1974).
- [42] Vgl. [16].
- [43] a) D. M. Hall, M. M. Harris, J. Chem. Soc. 1960, 490; b) F. W. Cagle jr., H. Eyring, J. Am. Chem. Soc. 73, 5628 (1951).
- [44] H. O. Bödecker, V. Jonas, B. Kolb, A. Mannschreck, G. Köbrich, Chem. Ber. 108, 3497 (1975).
- [45] a) P. T. Leung, D. Y. Curtin, J. Am. Chem. Soc. 97, 6790 (1975); b) vgl. auch H. Cho, R. G. Harvey, P. W. Rabideau, ibid. 97, 1140 (1975).
- [46] C. A. Cupas, J. M. Bollinger, M. Haslanger, J. Am. Chem. Soc. 90, 5502 (1968).
- [47] a) J. Peeling, J. B. Rowbotham, L. Ernst, T. Schaefer, Can. J. Chem. 52, 2414 (1974); b) J. Peeling, L. Ernst, T. Schaefer, ibid. 52, 849 (1974).
- [48] A. Mannschreck, L. Ernst, Chem. Ber. 104, 228 (1971).
- [49] Bei einer Untersuchung an 1,3,5-trisubstituierten Anilinium-Ionen wurde degenen CH₃>Br gefunden: A. Mannschreck, H. Muensch, Tetrahedron Lett. 1968, 3227.
- [50] a) A. Rieker, H. Kessler, Tetrahedron Lett. 1969, 1227; b) W. T. Ford, T. B. Thompson, K. A. J. Snobie, J. M. Timko, J. Am. Chem. Soc. 97, 95 (1975); c) vgl. auch [61].
- [51] B. Nilsson, P. Martinson, K. Olsson, R. E. Carter, J. Am. Chem. Soc. 96, 3190 (1974).
- [52] B. Nilsson, P. Martinson, K. Olsson, R. E. Carter, J. Am. Chem. Soc. 95, 5615 (1973).
- [53] E. Dahlberg, B. Nilsson, K. Olsson, P. Martinson, Acta Chem. Scand. Ser. B 29, 300 (1975).
- [54] Die Autoren in [53] gingen von der gegenteiligen Erwartung aus.
- [55] R. E. Carter, B. Nilsson, K. Olsson, J. Am. Chem. Soc. 97, 6155 (1975).
- [56] a) F. Bernardi, N. D. Epitiotis, R. C. Yates, H. B. Schlegel, J. Am. Chem. Soc. 98, 2385 (1976); b) vgl. auch [63].
- [57] K. Mislow, Acc. Chem. Res. 9, 26 (1976).
- [58] D. Hellwinkel, W. Lindner, H. J. Wilfinger, Chem. Ber. 107, 1428 (1974).
- [59] K. Sakamoto, M. Oki, Tetrahedron Lett. 1973, 3989.
- [60] M. J. Sabacky, S. M. Johnson, J. C. Martin, I. C. Paul, J. Am. Chem. Soc. 91, 7542 (1969).
- [61] M. Oki, Angew. Chem. 88, 67 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 87 (1976).

- [62] C. Roussel, A. Lidén, M. Chanon, J. Metzger, J. Sandström, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 2847 (1976), dort weitere Literatur.
- [63] F. Suzuki, M. Oki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 48, 596 (1975).
- [64] a) B. H. Smith: *Bridged Aromatic Compounds*. Academic Press, New York 1964; b) Zur Nomenklatur siehe F. Vögtle, P. Neumann, *Tetrahedron Lett.* 1969, 5329; *Tetrahedron* 26, 5847 (1970).
- [65] Übersichten: a) F. Vögtle, P. Neumann, *Angew. Chem.* 84, 75 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 73 (1972); b) *Chimia* 26, 64 (1972); c) *Top. Curr. Chem.* 48, 67 (1974); d) *Synthesis* 1973, 85; vgl. auch [70].
- [66] M. Nakazaki, K. Yamamoto, S. Okamoto, *Tetrahedron Lett.* 1969, 4597.
- [67] F. Imaishi, M. Oda, T. Iida, Z. Yoshida, I. Tabushi, *Tetrahedron Lett.* 1976, 371.
- [68] S. A. Sherrod, R. L. da Costa, R. A. Barnes, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 1565 (1974).
- [69] D. T. Hefelfinger, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 1073 (1970).
- [70] D. J. Cram, J. Cram, *Acc. Chem. Res.* 4, 204 (1971).
- [71] C. Krieger, E. Langer, H. Lehner, *Monatsh. Chem.* 107, 19 (1976).
- [72] a) N. L. Allinger, J. T. Sprague, T. Lilje fors, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 5100 (1974); b) R. H. Boyd, *J. Chem. Phys.* 49, 2574 (1968).
- [73] a) M. Aroney, R. J. W. Le Fèvre, *J. Chem. Soc.* 1958, 3002; b) J. B. Lambert, R. G. Keske, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 620 (1966); c) N. L. Allinger, A. Hirsch, M. A. Miller, *Tetrahedron Lett.* 1967, 3729; d) H.-J. Schneider, C. Sturm, *Angew. Chem.* 88, 574 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 545 (1976); e) M. A. Robb, W. J. Haines, I. G. Csizmadia, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 42 (1973).
- [74] a) I. Gault, B. J. Brice, I. O. Sutherland, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1967, 540; b) J. R. Fletcher, I. O. Sutherland, *ibid.* 1969, 1504.
- [75] F. Vögtle, A. Effler, *Chem. Ber.* 102, 3071 (1969).
- [76] a) S. Fujita, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 44, 2827 (1971); b) S. Fujita, S. Hirano, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* 1972, 403.
- [77] R. H. Mitchell, V. Boekelheide, *Tetrahedron Lett.* 1969, 2013.
- [78] S. Hirano, H. Hara, T. Hiyama, S. Fujita, H. Nozaki, *Tetrahedron* 31, 2219 (1975).
- [79] V. Boekelheide, K. Galuszko, K. S. Szeto, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 1578 (1974).
- [80] F. Vögtle, L. Schunder, *Chem. Ber.* 102, 2677 (1969).
- [81] H. Kessler, *Angew. Chem.* 82, 237 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9, 219 (1970).
- [82] F. Vögtle, J. Grütze, R. Nätscher, W. Wieder, E. Weber, R. Grün, *Chem. Ber.* 108, 1694 (1975) und darin zitierte Literatur.
- [83] Zur Problematik der günstigen Anordnung in größeren Ringsystemen
a) J. Dale, *Angew. Chem.* 78, 1070 (1966); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5, 1000 (1966); b) J. Sicher, *Progr. Stereochem.* 3, 202 (1962); c) Konformationsberechnungen an Cycloalkanen: J. B. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 7036, 7043, 7047 (1969).
- [84] H. Förster, F. Vögtle, *J. Chem. Res. (S)* 1977, 30.
- [85] D. J. Cram, W. J. Wechter, R. W. Kierstead, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 3126 (1958).
- [86] A. Lüttringhaus, G. Eyring, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 604, 111 (1957).
- [87] Daß das (36) entsprechende substituierte [10]Paracyclophanen bereits bei Raumtemperatur racemisieren soll – A. T. Blomquist, R. E. Stahl, Y. C. Meinwald, B. H. Smith, *J. Org. Chem.* 26, 1687 (1961) – ist zumindest überraschend.
- [88] a) F. Vögtle, P. Neumann, *Tetrahedron Lett.* 1970, 115, und unveröffentlichte Arbeiten; b) P. Neumann, Dissertation, Universität Heidelberg 1973.
- [89] E. Weber, W. Wieder, F. Vögtle, *Chem. Ber.* 109, 1002 (1976).
- [90] Eine ähnliche Problematik bietet das „Maßschneidern“ von Hohlräumen für Kationen in Kronenethern.
- [91] V. Boekelheide, C. H. Tsai, *Tetrahedron* 32, 423 (1976).
- [92] H. J. Lindner, *Tetrahedron* 32, 753 (1976).
- [93] a) H. Wynberg, W. C. Nieuwpoort, H. T. Jonkman, *Tetrahedron Lett.* 1973, 4623; b) vgl. B. R. Gelin, M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 6996 (1975).
- [94] Vgl. hierzu auch die Flexibilität von Helicengerüsten: R. H. Martin, *Angew. Chem.* 86, 727 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 649 (1974).
- [95] a) K. Sakamoto, M. Oki, *Bull. Soc. Chem. Jpn.* 46, 270 (1973); b) K. Sakamoto, M. Oki, *ibid.* 47, 2739 (1974).
- [96] Ebenso ist [2.2]Paracyclophandien weniger gespannt als [2.2]Paracyclophan; vgl. [65].
- [97] S. Hirano, T. Hiyama, S. Fujita, T. Kawaguti, Y. Hagashi, H. Nozaki, *Tetrahedron* 30, 2633 (1974).
- [98] Aus dem gleichen Grund können die Unterschiede in den Umklappschwellen für [2.2]Furano- und Thiophenophan nicht allein auf den vergrößerten Wirkungsradius von S gegenüber O zurückgeführt werden; vgl. a) H. Nozaki, T. Koyama, T. Mori, *Tetrahedron* 25, 5357 (1969); b) F. Vögtle, R. Lichtenhaler, *Chem.-Ztg.* 94, 727 (1970); c) vgl. [74b].
- [99] Die angegebenen ΔG_c^\ddagger -Werte wurden aus den Daten in [100] abgeschätzt.
- [100] N. Kannen, T. Umemoto, T. Otsubo, S. Misumi, *Tetrahedron Lett.* 1973, 4537. Ein ähnlicher Effekt zeigt sich im dreischichtigen [2.2]Parabenzo[2.2][2,5]furanophan: S. Mizogami, T. Otsubo, Y. Sakata, S. Misumi, *ibid.* 1971, 2791.
- [101] H. Lehner, *Monatsh. Chem.* 107, 565 (1976).
- [102] S. A. Sherrod, R. L. de Costa, *Tetrahedron Lett.* 1973, 2083.
- [103] a) F. Vögtle, W. Wieder, H. Förster, *Tetrahedron Lett.* 1974, 4361; b) W. Wieder, R. Nätscher, F. Vögtle, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1976, 924.
- [104] Vgl. auch [63].
- [105] a) R. W. Taft, *J. Phys. Chem.* 64, 1805 (1960); b) R. W. Taft, E. Price, I. R. Fox, I. C. Lewis, K. K. Andersen, G. T. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 3146 (1963); c) A. R. Katritzky, R. D. Topsom, *Angew. Chem.* 82, 106 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9, 87 (1970); d) T. B. Grindley, A. R. Katritzky, R. D. Topsom, *J. Chem. Soc. Perkin II* 1975, 443; e) vgl. auch [19b], S. 55.
- [106] Veränderungen der Bindungslängen und -winkel im Benzolgerüst, hervorgerufen durch den Substituenten, sind vermutlich zu gering, um solche Effekte zu bewirken: a) J. Trotter, *Tetrahedron* 8, 13 (1960); b) A. Domenicano, P. Mazzeo, A. Vaciago, *Tetrahedron Lett.* 1976, 1029.
- [107] a) L. S. Bartell, *Tetrahedron Lett.* 1960, 13; b) *J. Am. Chem. Soc.* 83, 3567 (1961).
- [108] R. E. Carter, L. Melander, *Adv. Phys. Org. Chem.* 10, 1 (1973).
- [109] H. C. Brown, M. E. Azzaro, J. G. Koelling, G. J. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 2520 (1966).
- [110] K. Mislow, R. Graeve, A. J. Gordon, G. H. Wahl, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 1733 (1964).
- [111] R. E. Carter, L. Dahlgren, *Acta Chem. Scand.* 24, 633 (1970).
- [112] C. Heitner, K. T. Leffek, *Can. J. Chem.* 44, 2567 (1966).
- [113] S. A. Sherrod, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 5513 (1972).
- [114] P. J. Mitchell, L. Phillips, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 908.