

Ein kinetisch stabilisiertes [4]Paracyclophan: das 1,4-Bis(dicyanmethylen)-2-en-Derivat – ^1H -NMR-Spektrum und Aromatizität**

Masahiro Okuyama und Takashi Tsuji*

[4]Paracyclophane gehören zu den gespanntesten Paracyclophanen, deren physikalische und chemische Eigenschaften allerdings wegen der extremen thermischen Instabilität nicht untersucht werden konnten.^[1–4] Beständig sind sie nur in Matrix bei niedrigen Temperaturen; in flüssigen Lösungen werden sie sogar unterhalb -130°C schnell abgebaut.^[3, 4] Die sterische Spannung von [4]Paracyclophanen ist an den Brückenkopfkohlenstoffatomen besonders hoch, und die enorme Labilität dieser Verbindungen liegt auch an der stark ausgeprägten Neigung, Additionen an den Brückenkopfatomen einzugehen. Danach sollten diese Verbindungen durch die Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten kinetisch stabilisiert werden können, so daß die Brückenkopfkohlenstoffatome vor dem Angriff von Reagentien abgeschirmt werden. Wir berichten hier über die kinetische Stabilisierung des [4]Paracyclophangerüstes in **1** (Abb. 1) und die ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung.

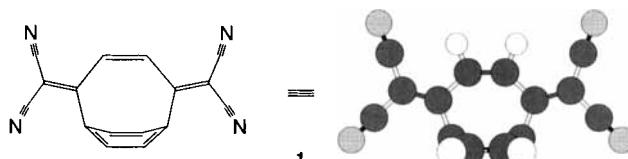
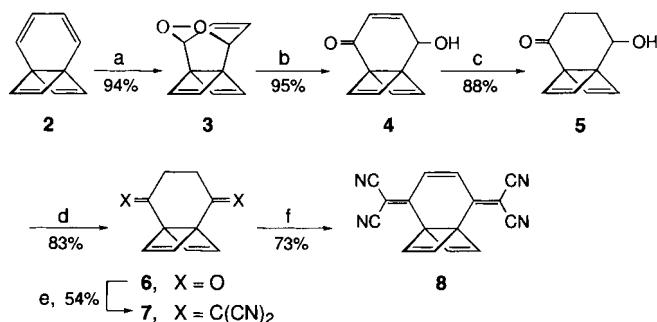


Abb. 1. Valenzstrichformel von **1** und Kugel-Stab-Modell der durch MNDO-PM3-Rechnungen erhaltenen Struktur.

Die Synthese von **8**, der Vorstufe von **1**, ist in Schema 1 gezeigt: Die Addition von Singulett-Sauerstoff an **2**^[5] lieferte das Endoperoxid **3** in Form stabiler, farbloser Kristalle. Mit Et_3N reagiert **3** zu **4**, das an der Enongruppe selektiv mit Bu_3SnH und $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ hydriert wurde.^[6] Die resultierende Verbindung **5**



Schema 1. Synthese von **8**. a) O_2 , $h\nu$ /Tetraphenylporphyrin, CCl_4 ; b) Et_3N ; c) Bu_3SnH , $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$; d) PCC; e) $\text{CH}_2(\text{CN})_2$, β -Alanin; f) $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{Br}_3$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

* Prof. Dr. T. Tsuji, M. Okuyama
Division of Chemistry, Graduate School of Science
Hokkaido University
Sapporo 060 (Japan)
Telefax: Int. +11/746-2557
E-mail: tsuji@science.hokudai.ac.jp

** Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur (Grant-in-Aid for Scientific Research 06453031) unterstützt. T. T. dankt dem Computer Center of the Institute for Molecular Science für Rechenzeit am NEC-HSP-Computer.

wurde durch Pyridiniumchlorochromat(PCC)-Oxidation in das Dion **6** überführt. Die β -Alanin-katalysierte Kondensation von **6** mit Malonsäurenitril^[7] lieferte **7**, aus dem mit Pyridiniumbromid-Perbromid leicht **8** erhalten wurde.

Im UV/Vis-Spektrum von **8** in einer glasartigen Mischung aus Diethylether/Isopentan (77 K) zeigt sich eine starke, feinstrukturierte Absorptionsbande im Bereich zwischen 300 und 390 nm (Abb. 2). Beim Bestrahlen der Mischung mit Licht der Wellen-

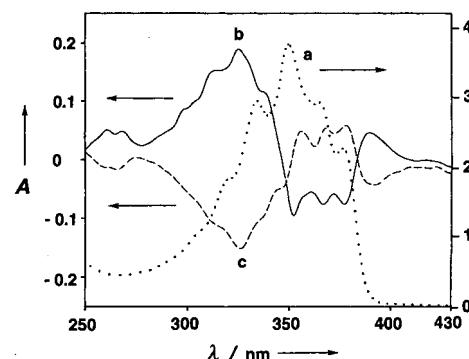


Abb. 2. In Diethylether/Isopentan (1/1) aufgenommene UV/Vis-Absorptionsspektren bei 77 K. a) **8** ($\lambda_{\max} (\log e) = 346 \text{ nm (5.15)}$). b) Differenzspektrum aus dem Spektrum von **8** und dem nach der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 365 nm erhaltenen. c) Differenzspektrum aus den Spektren vor und nach der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge > 400 nm.

länge 365 nm trat eine breite Absorptionsbande im Bereich zwischen 270 und 420 nm auf, während die Intensität der zuerst genannten Bande abnahm. Dieser Vorgang konnte durch anschließendes Bestrahlen mit Licht der Wellenlänge > 400 nm, bei der nur die neu gebildete Spezies angeregt wird, umgekehrt werden, so daß **8** nahezu quantitativ regeneriert wurde, wie anhand der Veränderungen im Spektrum deutlich wurde. Die leichte Photoisomerisierung zu Dewar-Benzol-Derivaten ist für [4]Paracyclophane bekannt,^[3, 4] und unsere Ergebnisse weisen eindeutig darauf hin, daß es sich bei der aus **8** erhaltenen Spezies um **1** handelt.

Für ein [4]Paracyclophan war das gebildete Intermediat allerdings bemerkenswert stabil: Es ist länger als eine Stunde bei -50°C in Diethylether/Isopentan haltbar, so daß ein ^1H -NMR-Spektrum gemessen werden konnte (Abb. 3). Das ^1H -

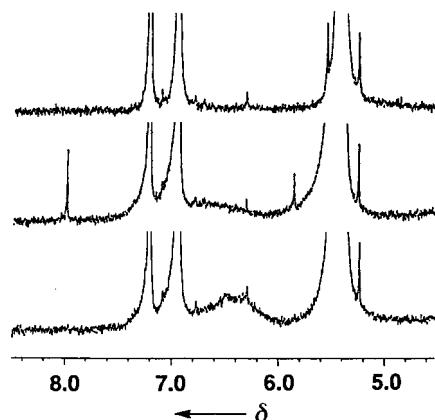
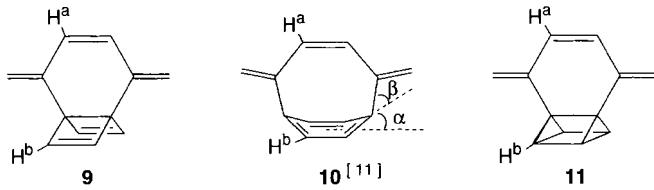


Abb. 3. ^1H -NMR-Spektrum von **8** in CD_2Cl_2 bei -90°C (400 MHz) vor der Bestrahlung (oben). $\delta = 6.93 (\text{H}^a)$, $7.20 (\text{H}^b)$, 5.40 (^1H -Verunreinigungen im deuterierten Solvens); die weiteren schwachen Signale sind Rotationsseitenbanden. Mitte: Spektrum nach der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 365 nm; unten: Spektrum nach der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge > 400 nm.

NMR-Spektrum von **8** in CD_2Cl_2 weist zwei Singulets bei $\delta = 6.93$ bzw. 7.20 im Intensitätsverhältnis 2:1 auf. Bestrahlte man **8** bei -90°C mit Licht der Wellenlänge 365 nm traten bei $\delta = 5.85$ und 7.97 zwei schwächere Singulets im Intensitätsverhältnis 1:2 auf.^[8] Bei der Umsetzung von **8** zum Produkt wurde also das H^a -Signal um $\Delta\delta = -1.35$ hochfeld- und das H^b -Signal um $\Delta\delta = 1.04$ tieffeldverschoben. Beim Bestrahlen der Mischung mit Licht der Wellenlänge $>400\text{ nm}$ verschwanden die schwächeren Singulets, bis das ursprüngliche Spektrum wiederhergestellt war; dies ähnelt sehr den UV/Vis-spektroskopischen Befunden. Wenn die aus **8** entstandene Spezies wirklich **1** ist, so sollte den Veränderungen der chemischen Verschiebungen zufolge im gebogenen Benzolring ein beträchtlicher Ringstrom vorliegen. Die gemessenen, wenig intensiven Signale dieses extrem einfachen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums könnten allerdings auch zufälligerweise die eines unbekannten Nebenprodukts sein. Daher wurden Rechnungen durchgeführt, um die Strukturzuordnung zu bestätigen.

Da ausreichend genaue Rechnungen an **1** und **8** nur schlecht durchführbar sind, wurden die Geometrien der um die Cyangruppen gekürzten Modellverbindungen **9–11** optimiert und



die chemischen Verschiebungen der Protonen berechnet (Tabelle 1).^[9] Die berechneten chemischen Verschiebungen (GIAO/ $^{[10]}6.31 + G^*/B3LYP/6-31G^*$) sind wegen des Fehlens der Substituenten zwar nicht in besonders guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten, doch die Ergebnisse sind recht aufschlußreich: Danach wird bei der Isomerisierung von **9** zu **10** für

Tabelle 1. Für **9–11** berechnete $^1\text{H-NMR}$ -Signallagen [a].

Verbindung	$\delta(\text{H}^a)$	$\Delta\delta(\text{H}^a)$ [b]	$\delta(\text{H}^b)$	$\Delta\delta(\text{H}^b)$ [b]
9	6.30	—	6.82	—
10	4.82	-1.48	8.38	1.56
11	6.51	0.21	2.72	-4.10

[a] GIAO [$^{[10]}6.31 + G^*/B3LYP/6-31G^*$. [b] Verschiebung des $^1\text{H-NMR}$ -Signals gegenüber dem von **9**; positive Werte geben eine Tieffeldverschiebung an.

das H^a -Signal eine Hochfeldverschiebung $\Delta\delta = -1.34$ vorausgesagt, während das H^b -Signal um $\Delta\delta = 1.58$ tieffeldverschoben wird, was in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen ist. Die Ergebnisse für das Prismane **11** sind mit den experimentellen Werten offensichtlich nicht in Einklang. Da die Einflüsse der Cyangruppen auf die chemische Verschiebung bei diesen Veränderungen der chemischen Verschiebungen sich zum größten Teil kompensieren sollten und somit die Differenzen der chemischen Verschiebungen von **9** und **10** und die von **8** bzw. **1** nahezu gleich sein sollten, stützen die Ergebnisse der Rechnungen die Struktur von **1** und weisen auf eine relativ große Ringstrom im aromatischen Ring von **1** hin, trotzdem dieser stark gebogen ist.^[11, 12]

Schleyer und Mitarbeiter schlugen kürzlich zwei Kriterien zur effizienten Unterscheidung von Aromatizität und Antiaromatizität vor: die Erhöhung der diamagnetsichen Suszeptibilität

(diamagnetic susceptibility exaltation, A)^[13] sowie die kernunabhängige chemische Verschiebung (nucleus-independent chemical shift, NICS).^[14] Diesen Kriterien zufolge weisen große negative A - sowie NICS-Werte auf Aromatizität und positive A - sowie NICS-Werte auf Antiaromatizität hin. Für das Zentrum^[15] des C_6 -Rings in **10** wurde der NICS-Wert (GIAO/ $^{[16]}6.31 + G^*/B3LYP/6-31G^*$) zu -9.0 und für das Zentrum von planarem Benzol zu -9.7 berechnet. Der A -Wert von gebogenem Benzol, dessen Geometrie während der Rechnung in der des Benzolrings in **10** fixiert wurde, beträgt -11.6 ppm cgs (CSGT^[16]/ $^{[17]}6.31 + G^*$), in planarem Benzol liegt er bei -15.1 ppm cgs .^[17, 18] Die deutlich negativen A - und NICS-Werte sowie die berechnete geringe Bindungslängenalteranz im C_6 -Ring von **10** (0.022 und 0.018 \AA auf dem MP2/ $6-31G^*$ - bzw. dem B3LYP/ $6-31G^*$ -Niveau) weisen auf eine relativ gute Elektronendelokalisierung im gebogenen Benzolring in **10** hin,^[19] was entsprechend auch für den in **1** gelten sollte.

Eingegangen am 9. Dezember 1996 [Z 9864]

Stichworte: Aromatizität · Cyclophane · Gespannte Ringe · Substituenteneinflüsse

- [1] Übersichtsartikel über kleine Cyclophane: V. V. Kane, W. H. De Wolf, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4575.
- [2] B. G. M. Kostermans, M. Bobeldijk, W. H. De Wolf, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2471.
- [3] T. Tsuji, S. Nishida, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1189; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2157.
- [4] a) T. Tsuji, S. Nishida, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 368; b) T. Tsuji, S. Nishida, M. Okuyama, E. Osawa, *ibid.* **1995**, *117*, 9804.
- [5] a) T. Tsuji, Z. Komiya, S. Nishida, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 3583; b) T. Tsuji, S. Nishida, *ibid.* **1983**, *24*, 3361.
- [6] E. Keinan, P. A. Gleize, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 477.
- [7] R. J. Crawford, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1366.
- [8] Das Verhältnis zwischen Produkt und **8** betrug ca. 6:94. Wegen der hohen photochemischen Reaktivität des Produktes, das zu **8** zurückreagiert, führte weiteres Bestrahen nicht zur einer Erhöhung des Produktanteils.
- [9] Alle Rechnungen wurden mit dem Gaussian-94-Programmpaket durchgeführt. Gaussian94 (Revision C.3): M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Rachavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzales, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, **1995**.
- [10] K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251.
- [11] Den B3LYP/ $6-31G^*$ -Rechnungen zufolge ist **10** C_{2v} -symmetrisch, und die Deformationswinkel α und β , die ein Maß für die Verbiegung des Benzolrings sind, betragen 28.6 bzw. 43.0° .
- [12] Das UV/Vis-Absorptionsspektrum von **1** ähnelt dem des [4]Paracyclophan-1,3-diens, für das ein ähnlicher Deformationsgrad des Benzolrings auf der Grundlage von Rechnungen vorhergesagt wurde[4]. Es konnte keine Absorption festgestellt werden, die auf elektronische Wechselwirkungen zwischen der elektronenarmen Seitenkette und dem gebogenen Benzolring in **1** hindeutet. Die kinetische Stabilisierung von **1** scheint hauptsächlich auf den sterischen Verhältnissen zu beruhen, obwohl die elektronischen Einflüsse der Cyangruppen nicht vollständig ausgeschlossen werden können.
- [13] a) P. von R. Schleyer, H. Jiao, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 209. b) Dieses Kriterium wurde erstmals von Dauben et al vorgeschlagen: H. J. Dauben, Jr., J. D. Wilson, J. L. Laity, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 811; *ibid.* **1969**, *91*, 1991.
- [14] P. von R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317.
- [15] Mittelwert der Kohlenstoffatomkoordinaten. Der C_6 -Ring in **10** ist nicht planar, und die NICS-Werte hängen von der Position im Raum ab: In der Mitte zwischen den Brückenkopfkohlenstoffatomen beträgt der NICS-Wert -11.8 , im Zentrum des Rechtecks aus den anderen vier aromatischen Kohlenstoffatomen beträgt er -7.8 .
- [16] T. A. Keith, R. F. W. Bader, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *194*, 1; *ibid.* **1993**, *210*, 223.
- [17] D. V. Simion, T. S. Sorensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7345.
- [18] Zur Berechnung der A -Werte siehe: U. Fleischer, W. Kutzelnigg, P. Lazzeretti, V. Mühlkamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5298; siehe auch Lit.[17].
- [19] Detaillierte theoretische Untersuchung zu Struktur, Spannungsgenergie und magnetischer Suszeptibilität von [4]Paracyclophan: B. Ma, H. M. Sulzbach, R. B. Remington, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8392.