

ZUR KONFORMATION UND INTRAMOLEKULAREN BEWEGLICHKEIT VON
 [6]PARACYCLOPHAN-8,9-DICARBONSÄUREDIEHTHYLESTER¹⁾

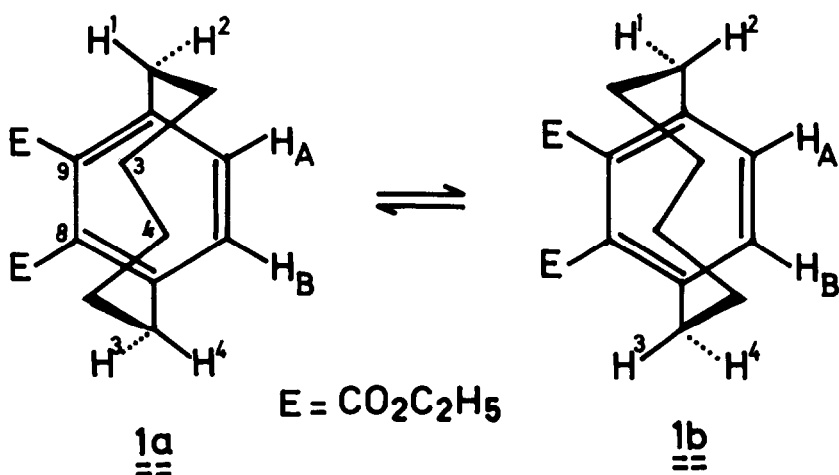
Christian Wolff, Jörg Liebe und Werner Tochtermann⁺

Institut für Organische Chemie der Universität, D-2300 Kiel, Germany

Abstract: The title compound 1 prefers the conformations 1a/1b predicted for [6]paracyclophane; the barrier for the intramolecular process 1a \rightleftharpoons 1b was found to be $\Delta G^\ddagger = 13.9$ kcal/mol at +4°C.

Kürzlich haben wir einen präparativen Zugang zu [6]Paracyclophan-8,9-dicarbonsäurediethylester (1)^{1,2)} beschrieben. Dabei zeigten sich typische Linienverbreiterungen der Signale von 1 in den bei 34 bzw. 30°C aufgenommenen ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren^{1,3)}. Wir berichten hier über die temperaturabhängigen ¹H-NMR-Spektren von 1 und die daraus abzuleitenden Schlußfolgerungen zur Konformation und inneren Beweglichkeit dieses Phans.

Dieses Problem war von Interesse, da Vorhersagen zur Vorzugskonformation von [6]Paracyclophan durch Molekülmechanik⁴⁾ und MNDO⁵⁾-Rechnungen gemacht wurden.



Das bei -50°C in CDCl₃ aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum⁶⁾ von 1 (Abb. 1a) zeigt für die beiden aromatischen Protonen ein AB-System ($\delta = 7.53$ und 7.34

mit $J_{AB} = 8$ Hz), welches bei $+4(\pm 1)^{\circ}\text{C}$ Koaleszenz zeigt und bei höheren Temperaturen in ein scharfes Singulett bei $\delta = 7.32$ ($+80^{\circ}\text{C}$) übergeht (Abb. 2). Dieser Befund läßt sich am einfachsten mit einer langsamen Umwandlung der beiden enantiomeren Konformationen 1a und 1b deuten, wobei in 1a z.B. eine β -ständige Methylengruppe (C-2)²⁾ zu H_A hin und die andere (C-5) von H_B abgewandt ist. Bei 1b ergibt sich die umgekehrte Situation. Für den intramolekularen Vorgang 1a \rightleftharpoons 1b errechnet sich⁷⁾ $k = 58 \text{ sec}^{-1}$ und $\Delta G^{\ddagger} = 13.9 \text{ kcal/mol}$ (58.3 kJ/mol) bei $+4^{\circ}\text{C}$. Im Einklang mit der daraus abgeleiteten Zick-Zack-Anordnung in 1a/1b findet man bei -50°C Multipletts für vier verschiedene benzyllische Protonen H^1-H^4 ($\delta = 3.50, 2.93, 2.58$ und ca. 2.3 ; Abb. 1a). Für die bei 3.50 und 2.58 erscheinenden Protonen (H^1 und H^2 ?) wurden folgende Kopplungskonstanten ermittelt: $J_{\text{gem}} = 12 \text{ Hz}$, $J_{\text{vic}} = 6 \text{ Hz}$ und $J_{\text{vic}} < 1 \text{ Hz}$. Bei $+80^{\circ}\text{C}$ erkennt man im Doppelresonanzexperiment (Einstrahlung bei 1.31 ppm ; Abb. 2) nur noch ein AB-System für $H^1 - H^4$ mit $J = 12 \text{ Hz}$. Dieser Wert von 12 Hz entspricht nach der Sternhell-Beziehung⁸⁾ einem Winkel von ca. 150° zwischen einem π -Orbital und der C-H^2 - bzw. C-H^3 -Bindung an C-2 bzw. C-5, wodurch die in 1a/1b angegebene Konformation unabhängig gestützt wird.

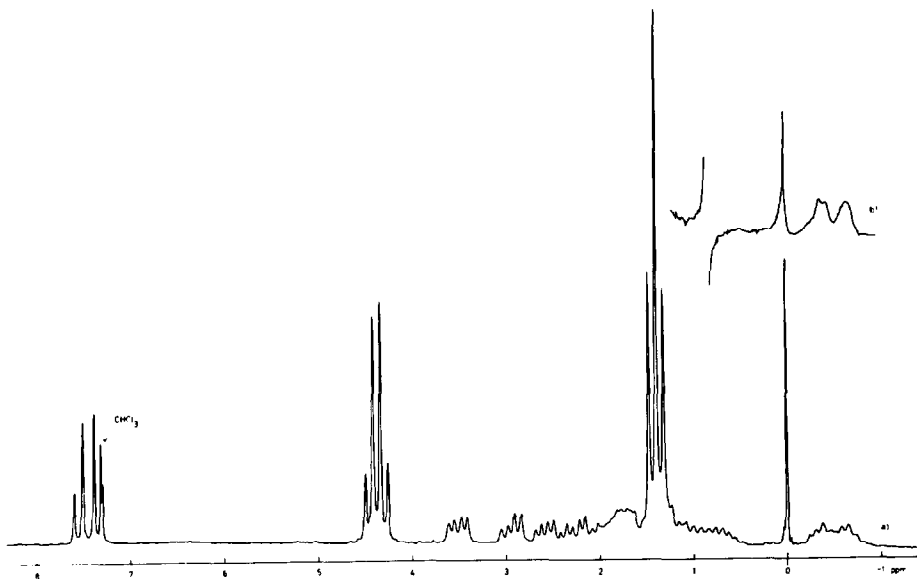


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektren von 1 bei -50°C (a), mit Doppelresonanzexperiment (b), jeweils in CDCl_3 .

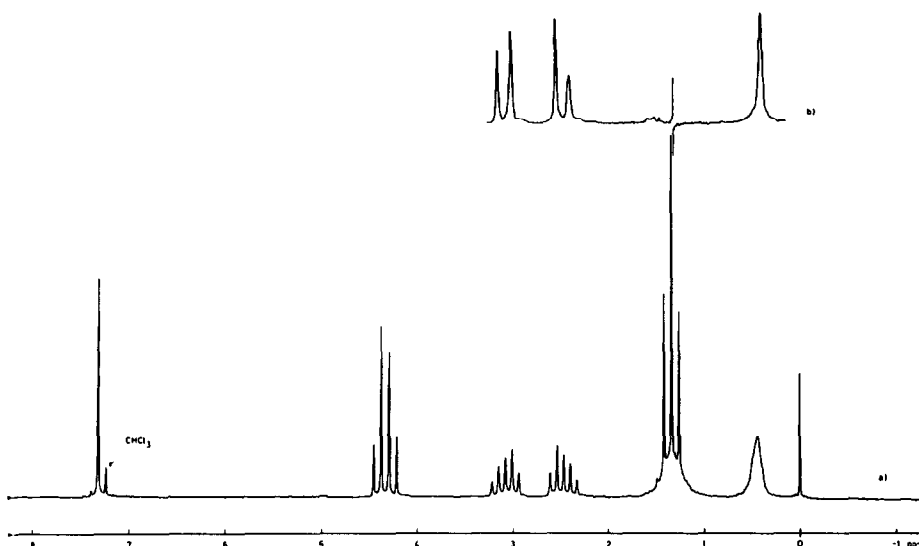


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektren von 1 bei $+80^\circ\text{C}$ (a), mit Doppelresonanzexperiment (b), jeweils in CDCl_3 .

Von Interesse ist auch die Beobachtung⁹⁾, daß bei -50°C (Einstrahlung bei 0.87 ppm; Abb. 1b) nur zwei Protonen bei sehr hoher Feldstärke ($\delta = -0.4$ und -0.7 ppm) absorbieren. Sie werden denjenigen Wasserstoffen an C-3 und C-4 zugeordnet, die "nach unten", d.h. auf das π -Elektronensystem hin, weisen. Zwei weitere Protonen finden sich bei 0.7 ppm.

Die vorstehenden Resultate bestätigen unseres Erachtens vorzüglich die gemachten Vorhersagen^{4,5)}, und sie lassen darüber hinaus die relative Starrheit ($\Delta G^\ddagger = 13.9$ kcal/mol) der Hexanokette erkennen¹⁰⁾. Die genauen δ - und J-Werte für die restlichen Wasserstoffe sollen nach Synthese anderer Derivate von 1 ohne die in diesem Bereich "störende" Methylgruppe der Ethoxyfunktion (S. dazu Abb. 1 und 2) ermittelt werden.

Von einer Röntgenstrukturanalyse des kristallinen 1¹⁾ erhoffen wir uns entsprechende Aussagen für den Kristall sowie vor allem zur Bootkonformation^{3,4,5,11)} des "Benzolteils". Über die erwartungsgemäß ungewöhnliche Reaktivität von 1 (1 addiert bei 0°C in Dichlormethan Brom) werden wir gesondert berichten¹²⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für Sachbeihilfen.

Literatur und Anmerkungen

- 1) Synthese mittlerer und großer Ringe, V.IV. Mitteilung.: J.Liebe, Ch.Wolff und W.Tochtermann, Tetrahedron Lett. 1982, im Druck.
- 2) Bezifferung nach F.Vögtle und P.Neumann, Tetrahedron 26, 5847 (1970).
In Lit.1) wurde 1 in Anlehnung an die IUPAC-Nomenklatur von Aromaten und an Lit. 4) beziffert.
- 3) S. dazu auch die ^1H -NMR-Daten des [6]Paracyclophans selbst: V.V.Kane, A.D.Wolf und M.Jones,Jr., J.Am.Chem.Soc. 96, 2643 (1974).
- 4) N.L.Allinger, J.T.Sprague und T.Liljefors, J.Am.Chem.Soc. 96, 5100 (1974).
- 5) H.Schmidt, A.Schweig, W.Thiel und M.Jones,Jr., Chem.Ber. 111, 1958 (1978).
- 6) Bruker HX-90-R-Gerät (δ -Skala gegen TMS).
- 7) A.Mannschreck in H.Friebolin, NMR-Spektroskopie, S.77 ff., Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- 8) H.Günther, NMR-Spektroskopie, S.109, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1973.
- 9) Auch im Tieftemperatur-Spektrum des Grundkörpers absorbiert ein Proton bei $\delta = -0.6$ ppm; S. dazu Lit. 3).
- 10) Übersicht zur intramolekularen Beweglichkeit von Phanen: F.A.L.Anet und R.Anet in Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (L.M.Jackman und F.A.Cotton, Hrsg.), S. 543 ff., Academic Press New York 1975.
- 11) N.L.Allinger, T.J.Walter und M.G.Newton, J.Am.Chem.Soc. 96, 4588 (1974).
- 12) W.Tochtermann und J.Liebe, unveröffentlichte Resultate.

(Received in Germany 28 December 1981)