

# CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

102. Jahrg. Nr. 5

S. 1449—1778

Fritz Vögtle

Sterische Wechselwirkungen im Innern cyclischer Verbindungen, IV<sup>1)</sup>

## 2.2"-Äthano-*m*-terphenyl

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 18. Oktober 1968)



Darstellung und Eigenschaften von 2.2"-Äthano-*m*-terphenyl (**1**) werden beschrieben. Aus dem temperaturabhängigen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum kann auf zwei nebeneinander ablaufende innermolekulare Bewegungsvorgänge ( $A \rightleftharpoons B$  und  $A \rightleftharpoons C$ ) geschlossen werden. Der Prozeß  $A \rightleftharpoons B$  besteht in einem Durchtreten des inneren aromatischen Wasserstoffatoms durch das Neuring-Innere; dabei muß wegen der sterischen Behinderung durch die gegenüberliegende H<sub>2</sub>C—CH<sub>2</sub>-Bindung eine Energiebarriere überwunden werden. Der Vorgang  $A \rightleftharpoons C$  läßt sich als eine Ringinversion auffassen, in deren Verlauf die quasiaxialen H-Atome der CH<sub>2</sub>-Gruppen in eine quasiäquatoriale Stellung übergeführt werden und umgekehrt.

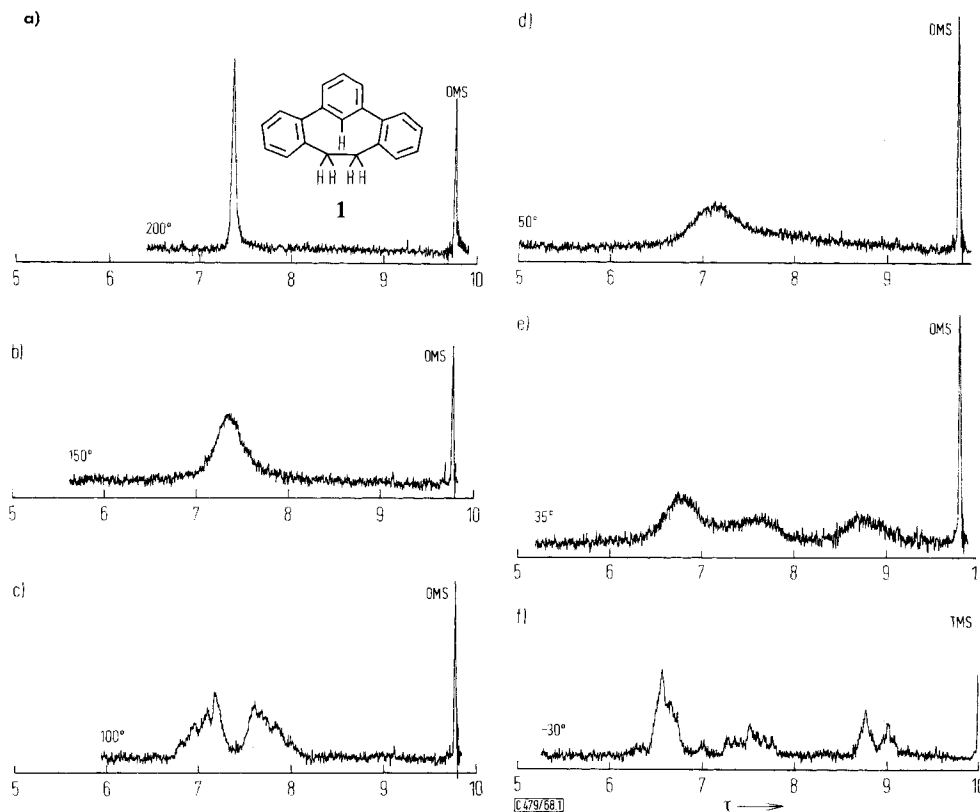


Im Rahmen von Untersuchungen über sterische Wechselwirkungen im Innern cyclischer Verbindungen interessierten wir uns vor allem für niedriggliedrige Ringverbindungen mit einem im Ringinnern befindlichen Atom. Besonders aufschlußreiche Ergebnisse erwarteten wir von der gespannten Neuringverbindung **1**, bei der nach Modellbetrachtungen das innere aromatische Wasserstoffatom der gegenüberliegenden H<sub>2</sub>C—CH<sub>2</sub>-Bindung räumlich recht nahe kommt.



<sup>1)</sup> III. Mitteil.: F. Vögtle, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 5221.

Die Darstellung von **1**<sup>2)</sup>, das bei der Umsetzung von 2.2''-Bis-brommethyl-*m*-terphenyl<sup>3)</sup> mit Phenyllithium nicht erhalten wurde<sup>4)</sup>, gelang uns durch thermische Abspaltung von Schwefeldioxid aus dem Sulfon **2**<sup>3,5)</sup>: Beim Erhitzen von **2** auf 290° als Schmelze oder in Lösung bildet sich **1** (Schmp. 153°) in quantitativer Ausbeute.



Resonanz der Methylenprotonen von **1** bei verschiedenen Temperaturen; f) in  $\text{CDCl}_3$ /Pyridin (1 : 1) mit Tetramethylsilan (TMS) als innerem Standard, alle übrigen Spektren in Diphenyläther mit Octamethylcyclotetrasiloxan (OMS) als innerem Standard<sup>6)</sup>

Die Strukturzuordnung gründet sich auf Elementaranalyse, Massenspektrum ( $M^+$ : 256) und Protonenresonanz. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1** ist die Absorption der Methylenprotonen<sup>7)</sup> bei 35° im Vergleich zum Standardsignal sehr stark verbrei-

<sup>2)</sup> Nach den IUPAC-Regeln ist **1** als „8,9-Dihydro-tribenzo[acdf]cyclononen“ zu bezeichnen.

<sup>3)</sup> F. Vögtle und L. Schunder, *Liebigs Ann. Chem.* **721**, 129 (1969).

<sup>4)</sup> Bei dieser Reaktion entsteht ein **1**-Dimeres; Spuren dieses Dimeren konnten massenspektrometrisch auch in dem bei der Pyrolyse von **2** in der Schmelze anfallenden Produkt nachgewiesen werden.

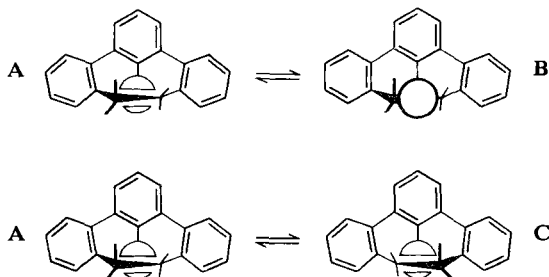
<sup>5)</sup> Übersicht über  $\text{SO}_2$ -Entbindung aus Sulfonen: J. D. Loudon, Extrusion of Sulfur, in N. Kharasch, *Organic Sulfur Compounds*, Bd. 1, S. 299, Pergamon Press Ltd., Oxford -- London -- New York -- Paris 1961.

<sup>6)</sup> Die chemische Verschiebung von OMS (bez. auf TMS) beträgt  $\tau = 9.78$  (in Diphenyläther).

tert (Abbild. e). Erst bei etwa  $-30^\circ$  haben sich deutlichere Signale ausgebildet, deren Intensitätsverhältnis 2:1:1 dem eines ABCD-Systems entspricht (Abbild. f). Beim Erhitzen von **1** (in Diphenyläther) beobachtet man nach vorübergehender weiterer Linienverbreiterung bei  $50^\circ$  (Abbild. d) gleichfalls eine Verschärfung der Methylenresonanzen, die mit der Ausbildung eines nahezu zu seiner Mittellinie symmetrischen Multipletts einhergeht, das als AA'BB'-System gedeutet werden kann (Abbild. c). Dieses verschwindet bei noch höherer Temperatur und macht bei  $200^\circ$  schließlich einem scharfen  $\text{CH}_2$ -Singulett Platz (Abbild. b und a).

Zur Deutung der Temperaturabhängigkeit der Protonenresonanz von **1** gehen wir von den durch Molekelmodelle nahegelegten nichtebenen Konformationen **A**, **B** und **C** aus, die — am Modell — zwar eine erhebliche Ringspannung aufweisen, sich aber unschwer ineinander umwandeln lassen. Dabei können zwei verschiedene Prozesse ( $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$  und  $\text{A} \rightleftharpoons \text{C}$ )<sup>8)</sup> unterschieden werden:

Der Vorgang  $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$  ist dadurch charakterisiert, daß das innere aromatische Wasserstoffatom beim Durchtritt durch das Neunring-Innere wegen der sterischen Behinderung durch die  $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$ -Bindung eine Energiebarriere zu überwinden hat. Dadurch erhalten die Konformeren **A** und **B** eine gewisse Stabilität und Lebensdauer.



Bei dem zweiten an Modellen durchführbaren Bewegungsvorgang ( $\text{A} \rightleftharpoons \text{C}$ ) bleibt das innere H-Atom unverändert auf einer bestimmten Seite des Neunrings bzw. der  $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$ -Bindung, hier klappen jedoch die beiden  $\text{CH}_2$ -Gruppen entsprechend den Ringspannungsverhältnissen derart um, daß das quasiäquatoriale H-Atom jeder Methylengruppe in eine quasiaxiale Position gelangt und umgekehrt.

Das Auftreten des Singulett bei  $200^\circ$  ist nach diesen Überlegungen nur zu verstehen, wenn man annimmt, daß bei dieser Temperatur beide Prozesse,  $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$  und  $\text{A} \rightleftharpoons \text{C}$ , ablaufen. Das bei  $100^\circ$  erscheinende AA'BB'-System ist am einfachsten so zu interpretieren, daß unter diesen Bedingungen einer der Vorgänge bevorzugt ist. Welcher von beiden dies ist, kann mit Protonenresonanz-Messungen nicht entschieden werden, da in jedem Falle ein AA'BB'-System zu erwarten ist. Bei  $-30^\circ$  schließlich sind beide Prozesse „eingefroren“.

<sup>7)</sup> Das ins Neunring-Innere ragende aromatische Wasserstoffatom absorbiert bei  $\tau = 2.10$ , die übrigen aromatischen Protonen erscheinen im Bereich von  $\tau = 2.2-3.0$  (in  $\text{CDCl}_3$ ).

<sup>8)</sup> Die graphische Darstellung von **A**, **B** und **C** ist der Übersichtlichkeit halber schematisiert und daher perspektivisch nicht ganz exakt.

Die freie Enthalpie  $\Delta G_c^{\ddagger}$  der Aktivierung desjenigen Vorgangs, der für die Temperaturabhängigkeit der Protonenresonanz zwischen 100 und 200° verantwortlich ist, kann bei Annahme von  $T_c \approx 130^\circ$ ,  $\Delta\nu \approx 35$  Hz,  $J_{AB} = J_{A'B'} \approx 10$  Hz und  $J_{AA'} = J_{BB'} = 0$  in sehr grober Näherung zu etwa 20 kcal/Mol abgeschätzt werden<sup>9)</sup>; in etwa dieser Größenordnung dürfte auch der  $\Delta G_c^{\ddagger}$ -Wert des anderen Prozesses liegen.

Herrn Prof. Dr. H. A. Staab danke ich sehr für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Privatdozent Dr. A. Mannschreck für aufschlußreiche Diskussionen. Für präparative Mitarbeit sei Herrn L. Schunder und Fräulein L. Mijović gedankt.

## Beschreibung der Versuche

*Pyrolyse des Sulfons 2*: 1 mg **2**<sup>3)</sup> wurde im Schmelzpunktsröhrchen auf 290° erhitzt, wobei die Substanz unter Gasentbindung schmolz. Nach etwa 5 Min. ließ man erkalten. Die beim Reiben mit Blumendraht bei etwa 145° kristallisierende Masse wurde wieder erhitzt; sie schmolz jetzt bei 148–150°, auch bei einer Wiederholung der Schmelzpunktsbestimmung.

*2,2'-Äthano-m-terphenyl (1)*: 2.6 g (8.1 mMol) **2**<sup>3)</sup> wurden in 7 ccm reinstem Diphenyläther 45 Min. auf 290–300° (Ölbathemp.) erhitzt. Danach wurde der Diphenyläther bei 12 Torr abdestilliert. Die Ausb. an kristallinem Rohprodukt vom Schmp. 148–150° ist quantitativ. Aus Äthanol fast farblose Blättchen mit Schmp. 153°. Die Verbindung sublimiert leicht i. Vak.

$C_{20}H_{16}$  (256.3) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 93.96 H 6.43  
Mol.-Gew. 256 ( $M^+$ , massenspektrometr.)  
254 (osmometr., in Benzol)

<sup>9)</sup> Zur Berechnung von  $\Delta G_c^{\ddagger}$ -Werten vgl. A. Mannschreck, G. Rissmann, F. Vögtle und D. Wild, Chem. Ber. **100**, 335 (1967).