

87. Konformation und Dynamik von [6]Paracyclophan-8,9-dicarbonsäure-dimethylester. Eine ^1H - und ^{13}C -NMR Studie

von Harald Günther*, Peter Schmitt und Hartmut Fischer

Fachbereich 8, Organische Chemie II, Universität Siegen, D-5900 Siegen

und Werner Tochtermann*, Jörg Liebe und Christian Wolff

Institut für Organische Chemie der Universität, D-2300 Kiel

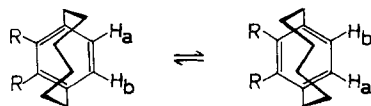
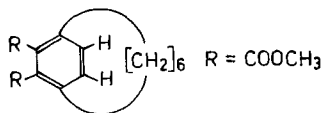
Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. G. Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

(18.II.85)

Conformation and Dynamics of Dimethyl [6]Paracyclophane-8,9-dicarboxylate. A ^1H - and ^{13}C -NMR Study

The ^1H - und ^{13}C -NMR spectra of dimethyl [6]paracyclophane-8,9-dicarboxylate have been assigned and analyzed in the slow-exchange limit (-20°C) for the ring-inversion process of the methylene bridge using several 2D-NMR techniques. The vicinal ^1H , ^1H coupling constants of the methylene chain show a *Karplus*-type dependence on torsional angles. The observed values indicate that the solution conformation of **1** closely resembles that found in the crystal. No significant changes in the ^1H -NMR shielding properties of the boat-shaped benzene ring were detected. The ^{13}C chemical shifts of the methylene C-atoms can be explained without invoking ring current contributions, which are too small for unambiguous identification. A lineshape analysis for the $\text{AB} \rightleftharpoons \text{BA}$ exchange system of the aromatic protons yielded $\Delta H^\ddagger = 43.25 \pm 0.72$ kJ/mol, $\Delta S^\ddagger = -51.27 \pm 2.66$ J/K mol, and $\Delta G^\ddagger (298) = 58.53$ kJ/mol for the dynamic process corresponding to an inversion of the methylene bridge.

Paracyclophane [1] dienten in der Pionierzeit der ^1H -NMR-Spektroskopie als Modellverbindungen für den Nachweis der diamagnetischen Anisotropie des Benzols, da gezeigt werden konnte, dass die Protonen der zentralen CH_2 -Gruppen, die sich oberhalb der Ringebene befinden, bei beträchtlich höherer Feldstärke absorbieren – also stärker abgeschirmt sind – als die der benzyllischen Gruppen [2]. Eine genaue Analyse des ^1H -NMR-Spektrums der CH_2 -Ketten war jedoch wegen der geringen spektralen Auflösung, die damals erreicht werden konnte, unmöglich. Heute sind die Chancen für eine komplette Analyse auch komplizierter ^1H -NMR-Spektren von CH_2 -Ketten aufgrund der Verfügbarkeit hoher Magnetfelder und dank des Potentials moderner Pulsverfahren [3], die insbesondere die Zuordnungen erleichtern, wesentlich gestiegen. Wir berichten hier über die Untersuchung des ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrums von [6]Paracyclophan-8,9-dicarbonsäure-dimethylester (**1**) [4], die zum Ziel hatte, durch die Ermittlung der vicinalen ^1H , ^1H -Kopplungskonstanten die Konformation von **1** in Lösung zu bestimmen, die Ringstrom-

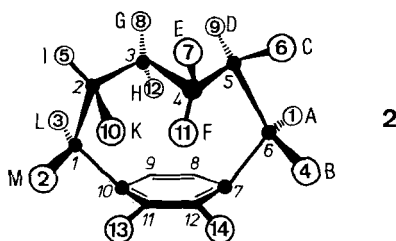


1a

1b

effekte des Benzolkerns auf die ^1H - und ^{13}C -Resonanzen zu untersuchen und den Ringinversionsprozess $1\mathbf{a} \rightleftharpoons 1\mathbf{b}$ mittels dynamischer NMR-Spektroskopie zu verfolgen. Der Diester 1 ist dafür besonders geeignet, da die relativ hohe Barriere der Ringinversion Messungen im Gebiet des langsamen Austauschs, in dem dynamische Prozesse auf der NMR-Zeitskala «eingefroren» sind, erlaubt. Eine vorläufige NMR-Untersuchung am Äthylester [5] [6] hatte bereits erste Hinweise auf die Konformation der CH_2 -Kette geliefert und eine Abschätzung der Ringinversionsbarriere ΔG^\ddagger am Koaleszenzpunkt ermöglicht.

Ergebnisse. – *Analyse des ^1H -NMR-Spektrums von 1 .* Das 400-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 1 zeigt bei Raumtemperatur aufgrund des dynamischen Prozesses $1\mathbf{a} \rightleftharpoons 1\mathbf{b}$ Linienverbreiterung, ist im Gebiet des langsamen Austauschs bei -20°C jedoch gut aufgelöst (Fig. 1a). Lediglich zwei Protonen besitzen nahezu entartete Resonanzfrequenzen. Für die Spektrendiskussion können wir von der inzwischen durch Röntgenstrukturanalyse ermittelten Konformation im Kristall [4] ausgehen. Die Signalgruppen 1–12 der aliphatischen CH_2 -Gruppen sowie das AB -System der aromatischen Protonen wurden mit Hilfe verschiedener zweidimensionaler (2D) NMR-Techniken [3] zugeordnet (vgl. Formel 2), deren Ergebnisse in einem Diagramm (Fig. 2) zusammengefasst sind. Im



einzelnen verwendeten wir 2D-Kern-Overhauser (NOESY) Spektroskopie [7], 2D- ^{13}C , ^1H -[8] und ^1H , ^1H -Verschiebungskorrelationen [9] sowie 2D-Austauschspektroskopie [10]. Ausschnitte aus den experimentellen Spektren zeigt Fig. 7 im *Exper. Teil*.

Für die Darlegung der für die Signalzuordnung massgebenden Argumentation (vgl. dazu 2 sowie Fig. 7 im *Exper. Teil*) beginnen wir am besten mit dem NOESY-Spektrum, das wegen der Möglichkeit, die räumliche Nachbarschaft der aromatischen Protonen H(13) und H(14) zu bestimmten Protonen der CH_2 -Kette nachzuweisen, eine Schlüssel-

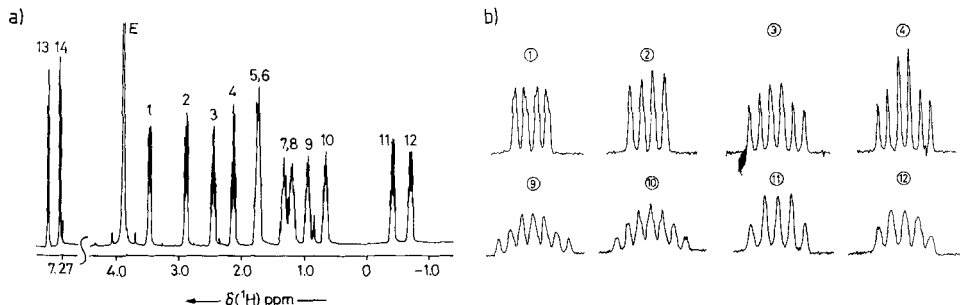


Fig. 1. (a) 400-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 1 (E = Ester- CH_3 -Signal); (b) Multipletts einzelner Protonen der CH_2 -Kette

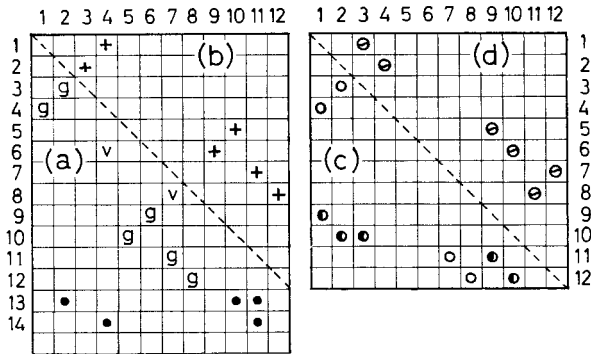


Fig. 2. Matrixdarstellung der durch 2D Experimente gewonnenen Information für die Zuordnung der CH_2 -Protonen-Resonanzen von **1** (vgl. 2 und Fig. 1a); (a) Ergebnis der Kern-Overhauser Experimente (NOESY-Spektren) mit geminalen (g), vicinalen (v) und konformations-bedingten (●) Nachbarschaftsbeziehungen; (b) Ergebnis der $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -Verschiebungskorrelation (ein Kreuz bedeutet, dass beide Protonen am gleichen C-Atom gebunden sind); (c) Ergebnis der $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -Verschiebungskorrelation (SECSY-Spektrum) aufgrund geminaler (○) und vicinaler (●) $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -Kopplungen (für die Signalgruppe 5,6 sind die Ergebnisse wegen der geringen Verschiebungsdifferenz nicht eindeutig); (d) Ergebnis der Austausch-Spektroskopie für Protonen, die aufgrund der Ringinversion $\mathbf{1a} \rightleftharpoons \mathbf{1b}$ miteinander im chemischen Austausch stehen

rolle spielte. Zur Vermeidung von Austauscheffekten, die durch den dynamischen Vorgang $\mathbf{1a} \rightleftharpoons \mathbf{1b}$ bedingt sind und die ebenfalls auf die Pulsfolge $90^\circ - t_1 - 90^\circ - A - 90^\circ$ des NOESY-Experiments ansprechen [3], wurde im Gebiet des langsamen Austauschs bei -60°C gemessen. Wir erwarten auf der Basis der Struktur **2** für eines der aromatischen Protonen (H(13)) einen starken *Overhauser*-Effekt mit drei CH_2 -Protonen (H(2), H(10), H(11)), während das andere aromatische Proton (H(14)) zu zwei CH_2 -Protonen (H(4), H(11)) benachbart ist und damit nur zwei Korrelationssignale zeigen sollte. Nach Fig. 2a und 7b–c bestätigt das Experiment diese Vorhersage und erlaubt damit die Zuordnung der Signalgruppen 13, 14, 2, 10, 11 und 4, wenn man zusätzlich die beobachteten Resonanzfrequenzen beachtet: H(11) erfährt über dem aromatischen Ring hohe Abschirmung, während H(10), ebenfalls wegen der diamagnetischen Anisotropie des Benzolringes, bei höherem Feld absorbiert als H(2).

Die so gewonnene Information kann nun elegant durch eine $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -Verschiebungskorrelation ergänzt werden, die jedem der bereits zugeordneten CH_2 -Protonen den betreffenden Partner in der CH_2 -Gruppe zuweist (Fig. 2b, 7a; Zuordnung der Signalgruppen 1, 7, 3 und 5). Die experimentellen Ergebnisse liefern ferner die Information, dass die Protonen der Signalgruppen 6 und 9 bzw. 8 und 12 am gleichen C-Atom gebunden sein müssen. Nach der Struktur **2** erwarten wir für ein weiteres Proton über dem Benzolring eine starke Hochfeldverschiebung. Dieser Position können wir daher die Signalgruppe 12 zuschreiben. Das NOESY-Spektrum liefert uns ferner *Overhauser*-Effekte für geminale und vicinale Nachbarschaftsbeziehungen (Fig. 2a).

Durch zwei unabhängige Experimente kann die bisher abgeleitete Zuordnung überprüft werden. Einmal ergibt die $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -Korrelation (SECSY-Spektrum) die Protonenverknüpfungen aufgrund der geminalen und vicinalen Kopplungskonstanten, die mit 7–15 Hz in der gleichen Grössenordnung liegen (Fig. 2c). Schliesslich ermöglicht es die Aufnahme von Austauschpektren bei -20°C festzustellen, welche Protonen aufgrund des

dynamischen Prozesses ihre *Larmor*-Frequenzen miteinander vertauschen (*Fig. 7e*). Auch diese Information (*Fig. 2d*) stimmt mit der bisher gewonnenen überein. Die so ermittelten ^1H -Resonanzfrequenzen zeigt *Tab. 1*.

Zur Bestimmung der vicinalen Kopplungskonstanten und insbesondere der Fernkopplungen, die für die Konformation von **1** und die Frage, ob die im Kristall gefundene Geometrie **2** auch in Lösung vorliegt, massgebend sind, wäre eine komplette Spektrenanalyse wünschenswert. Dies verbietet jedoch die grosse Protonenzahl. Es müssen daher Segmente der CH_2 -Kette durch Teilspektrenanalyse gesichert werden. Dazu ordnen wir den Protonen jetzt die in **2** angegebenen Buchstaben zu und beginnen bei den benzyli-schen Positionen mit den Signalgruppen von H_A und H_B , die sich beide nach 1. Ordnung analysieren lassen (*Fig. 1b*). Von den Protonen der benachbarten CH_2 -Gruppe zeigt H_C Signalüberlagerung mit H_I , so dass die Kopplungsparameter nur dem Multiplett von H_D entnommen werden können. Ähnliches gilt für die dritte CH_2 -Gruppe, in der H_E und H_G stark gekoppelt sind und sich nur das Multiplett von H_F leicht deuten lässt. Ganz analog gestaltet sich die Analyse, wenn man am anderen Ende der Kette bei H_L und H_M beginnt. Die Signalgruppen von H_K und H_H sind praktisch 1. Ordnung, während die Parameter für H_I und H_G nicht unmittelbar zugänglich sind. Die direkt bestimmten Daten wurden iterativ durch Berechnung verschiedener Teilspektren mit bis zu 6 Spins verbessert. Die gesicherte Ermittlung der Fernkopplungen über mehr als drei Bindungen war nicht möglich. Die erhaltenen geminalen und vicinalen Kopplungen sind in *Tab. 2* zusammengestellt, wobei die 3J -Werte mit den nach der *Karplus*-Kurve [11]

$$^3J = 7,0 - \cos \phi + 5,0 \cos 2\phi \quad (1)$$

berechneten Daten verglichen werden können. Als Diederwinkel ϕ dienen dabei die im Kristall ermittelten Werte [4], die Konstanten der Gl. [1] wurden von *Bothner-By* vorgeschlagen [12].

Diederwinkel-Abhängigkeit der vicinalen H,H-Kopplungen. Für die hier besonders interessierenden vicinalen Kopplungen ergibt sich auf der Basis der Kristallstrukturdaten die in *Fig. 3* gezeigte Diederwinkelabhängigkeit. Wie bereits *Tab. 2* zeigt, stimmen auch die mit Gl. 1 berechneten Konstanten gut mit den experimentellen Werten überein. Grössere Spannungseffekte, die zu einer Veränderung der Valenzwinkel und damit der 3J -Werte führen könnten, sind demnach nicht anzunehmen. Eine Ausnahme bilden

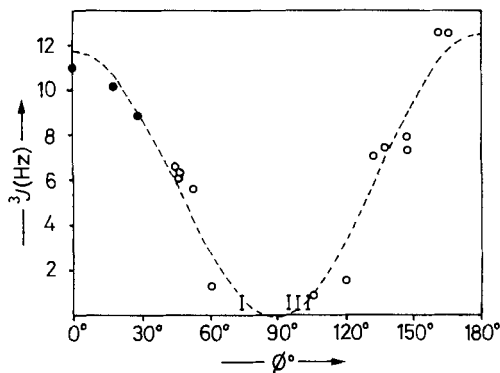


Fig. 3. Diederwinkel-Abhängigkeit der vicinalen ^1H , ^1H -Kopplungen der CH_2 -Protonen von **1**. I: Messfehler; ● nach Gl. 1 berechnete Werte (vgl. Text); --- Gl. 2.

Tab. 1. $\delta(^1H)$ - und $\delta(^{13}C)$ -Werte (ppm, bez. auf TMS) von **1** im Gebiet des langsamen Austauschs (-20°C); die Positionsbezeichnung folgt Formel **2**

¹ H-NMR													
H _A (1)	H _B (4)	H _C (6)	H _D (9)	H _E (7)	H _F (11)	H _G (8)	H _H (12)	H _I (5)	H _K (10)	H _L (3)	H _M (2)	H(13)	H(14)
3,450	2,116	1,72	0,928	1,312	-0,430	1,182	-0,722	1,72	0,643	2,330	2,877	7,480	7,271
¹³ C-NMR													
C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(8)	C(9)	C(10)	C(11)	C(12)		
36,59	34,31	27,51	24,76	35,59	34,12	145,21 ^{a)}	136,06	128,70	143,51 ^{a)}	132,81	135,64		
$\delta(\text{CO})$		167,88, 168,77;		$\delta(\text{CH}_3)$		52,67, 52,90							

^{a)} Zuordnung kann vertauscht werden.

Tab. 2. Diederwinkel (ϕ) und geminale (2J) sowie nach Gl. 1 berechnete und gemessene vicinale (3J_c für $\phi < 90^\circ$; 3J_t für $\phi > 90^\circ$) ¹H, ¹H-Kopplungskonstanten der CH₂-Protonen von **1**

Proton	N ^{a)}	$\phi^b)$	J_{ber}	J_{exp}	Typ
H _A	B	–	–	(–)12,3	² J
	C	–61,2	3,8	1,3	³ J _c
	D	47,3	5,9	5,8	³ J _c
H _B	A	–	–	(–)12,2	² J
	C	52,7	5,1	5,6	³ J _c
	D	161,2	11,9	12,2	³ J _t
H _M	L	–	–	(–)12,94	² J
	K	45,3	6,2	6,6	³ J _c
	I	74,2	2,5	< 1,0	³ J _c
H _L	M	–	–	(–)12,76	² J
	K	165,9	12,1	12,0	³ J _t
	I	46,5	6,1	6,0	³ J _c
H _D	C	–	–	(–)12,9	² J
	E	–95,1	2,2	< 1,0	³ J _c
	F	147,8	10,0	6,8	³ J _t
H _F	E	–	–	(–)14,9	² J
	C	99,5	2,4	< 1,0	³ J _c
	G	147,0	9,9	7,9	³ J _t
	H	104,2	2,9	< 1,0	³ J _c
H _H	G	–	–	(–)15,1	² J
	I	106,4	3,1	0,8	³ J _t
	K	132,6	7,3	7,4	³ J _t
	E	137,5	8,2	7,4	³ J _t
H _K	I	–	–	(–)12,9	² J
	G	–120,3	5,1	1,5	³ J _t
	H	132,6	7,3	6,5	³ J _t
	L	165,9	12,4	12,9	³ J _t
	M	45,3	6,2	6,5	³ J _c
H _C	E	17,6	10,1	–	³ J _c
H _G	E	28,6	8,8	–	³ J _c
	I	0,7	11,0	–	³ J _c

^{a)} Nachbarproton. ^{b)} Diederwinkel nach Röntgenstrukturdaten [4].

jedoch die (HC–CH)-Fragmente mit Torsionswinkeln zwischen 70° und 110° . Hier sind die experimentellen Werte durchweg kleiner als die berechneten. Wir kommen auf diesen Punkt später zurück.

Die gute Korrelation, die man für Diederwinkel $70^\circ > \phi > 110^\circ$ zwischen berechneten und experimentellen Kopplungskonstanten findet, rechtfertigt es, die bei der Analyse

nicht ermittelten Werte $J(C,E)$, $J(G,E)$ und $J(G,I)$ nach *Gl. 1* zu berechnen (s. volle Punkte in *Fig. 3* und Daten in *Tab. 2*). Mit diesen Grössen konnten die Multipletts der Protonen H_E und H_G sowie die Überlagerung der Absorption von H_C und H_I gut simuliert werden. Die für alle Konstanten geltende *Karplus*-Beziehung lautet dann

$${}^3J = 6,05 - 0,34 \cos \phi + 6,13 \cos 2\phi \quad (2)$$

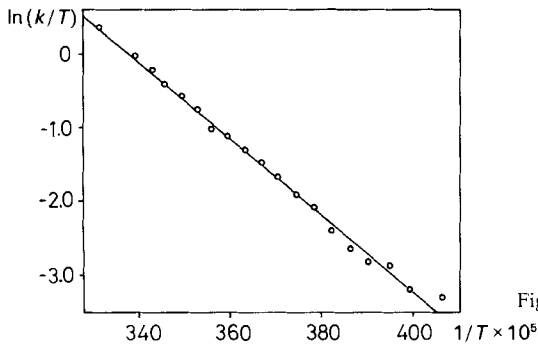
Das ${}^{13}C$ -NMR-Spektrum von 1. Die zweidimensionale ${}^{13}C, {}^1H$ -Verschiebungskorrelation ermöglichte auch diese Information der ${}^{13}C$ -Resonanzen in der CH_2 -Kette. Im Benzolring erhält man diese Information aufgrund der ${}^{13}C, {}^1H$ -Kopplungen und der Substituenteneffekte der Estergruppen auf die *ortho*-ständigen C-Atome, wenn man die Daten von 1,4-Diäthylbenzol [13] (**3**) oder 1,4-Dibutylbenzol [14] (**4**) und Phthalester [15] zum Vergleich heranzieht. Zusätzlich wurden selektive Doppelresonanzexperimente durchgeführt. Details der Zuordnung bringt der *Exper. Teil*, die Ergebnisse sind in *Tab. 1* zusammengefasst. Überraschenderweise stimmen die Resonanzen der substituierten C-Atome C(7) und C(10) am besten mit der Vorhersage (144,1 (**3**) bzw. 142,6 (**4**) ppm) überein. Für C(8) und C(9) (Vorhersage 132,1 (**3**), 132,4 (**4**) ppm) findet man Abweichungen nach tiefem bzw. hohem Feld, während sowohl C(11) wie C(12) stärker entschirmt sind als erwartet (Vorhersage 128,5 (**3**) bzw. 128,8 (**4**) ppm). Die Abweichungen halten sich jedoch, berücksichtigt man die in **1** zweifellos vorhandene Spannung, durchaus im normalen Rahmen.

Die Ringinversion $1a \rightleftharpoons 1b$. Der Ringinversionsprozess der CH_2 -Kette führt auch zum Austausch der Resonanzfrequenzen der Benzolprotonen $H(13)$ und $H(14)$, deren Tieftemperatur-*AB*-System oberhalb des Koaleszenzpunktes zum A_2 -System entartet. Die beiden Konformeren **1a** und **1b** sind enantiomer. Während bei den meisten Cyclophanen bisher nur ΔG^\ddagger -Werte bestimmt wurden¹⁾ [1], haben wir hier eine komplette Linienformanalyse nach bekanntem Verfahren für *AB*-Systeme mit chemischem Austausch $AB \rightleftharpoons BA$ [17] durchgeführt, die neben der Aktivierungsenthalpie auch die Aktivierungsentropie liefert. Die im «trial and error»-Verfahren durch Vergleich der für verschiedene *k*-Werte berechneten Spektren mit den experimentellen Kurven (vgl. *Fig. 8* im *Exper.*

Tab. 3. Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten k (s^{-1}) der Ringinversion $1a \rightleftharpoons 1b$ und NMR-Daten des *AB*-Systems der Protonen H_{13} und H_{14} (natürliche Linienbreite Δ , relative Verschiebungsdifferenz $\delta\nu$ (Hz)) in Abhängigkeit von der Temperatur T (K)

<i>T</i>	246,6	250,7	253,5	256,2	259,0	261,7	264,4
<i>k</i>	9,1	10,0	14,3	15,4	18,2	23,8	30,3
Δ	1,0	1,4	1,0	1,3	1,5	1,0	1,0
$\Delta\nu$	74,2	73,8	73,5	73,2	73,0	72,7	72,4
<i>T</i>	267,2	269,9	272,7	275,4	278,2	280,9	
<i>k</i>	40,0	50,0	62,5	75,2	90,9	100,0	
Δ	0,8	0,5	0,7	0,8	0,5	1,0	
$\delta\nu$	72,2	72,0	71,7	71,4	71,1	70,9	
<i>T</i>	283,6	286,4	289,1	291,9	294,6	301,5	
<i>k</i>	133,3	161,3	192,3	232,6	285,7	434,8	
Δ	0,7	0,7	1,0	0,5	0,7	0,6	
$\delta\nu$	70,6	70,4	70,2	70,0	69,6	68,9	

¹⁾ Neben der Abschätzung für den Äthylester von **1**, die ΔG^\ddagger (277) = 58,1 kJ/mol lieferte [6], existiert eine analoge Abschätzung für den Stammkohlenwasserstoff: ΔG^\ddagger (298) = 58,1 ± 1,2 kJ/mol [16].

Fig. 4. Eyring-Diagramm für die Ringinversion $1a \rightleftharpoons 1b$

erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten 1. Ordnung sind in *Tab. 3* zusammengefasst, das Eyring-Diagramm zeigt *Fig. 4*. Die lineare Regression liefert

$$\ln(k/T) = (17,59 \pm 0,32) - (5205,3 \pm 87,2) (1/T) \quad (3)$$

mit einer Standardabweichung von 0.07 für $\ln(k/T)$ und einem Korrelationskoeffizienten $r = 0,9953$. Daraus erhält man $\Delta H^* = 43,25 \pm 0,72$ kJ/mol und $\Delta S^* = -51,27 \pm 2,66$ J/K mol sowie $\Delta G^*(298) = 58,53$ kJ/mol.

Diskussion. – Da die Strukturparameter der Röntgenanalyse das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1** zwanglos erklären, kann man feststellen, dass die im Kristall gefundene Konformation **2** auch in Lösung vorliegt. Für den Stammkohlenwasserstoff [6]Paracyclophan existieren u. W. bisher keine experimentellen Strukturdaten, jedoch ergeben molekülmechanische [18] [19] und MNDO-Rechnungen [20] eine Konformation der CH_2 -Kette, die der in **2** völlig entspricht. Auch die berechneten Abbeugungswinkel für den Benzolring ($22,4$ – $25,3^\circ$) [18–20] stimmen mit denen in **2** ($19,5^\circ$) relativ gut überein. Für die Analyse des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums sind die Estergruppen von Vorteil, da durch die Substitution Entartungen von Resonanzfrequenzen aufgehoben werden und die experimentelle Information zunimmt. Auf diese Weise gelang hier erstmals eine nahezu komplette Analyse des $^1\text{H-NMR}$ Spektrums einer [n]Paracyclophan- CH_2 -Kette. Ein vergleichbares Ergebnis liegt bisher nur für [8]Paracyclophan-4-ol (**5**) vor [21], bei dem der Substituent in der Kette eine Vorzugskonformation erzwingt, die der für [8]Paracyclophancarbonsäure im Kristall gefundenen Geometrie [22] weitgehend entspricht.

Von Interesse ist, dass **1** aufgrund der Estergruppen nicht nur die molekulare C_2 -Symmetrie des Stammkohlenwasserstoffs verliert, sondern auch die lokale C_2 -Symmetrie der CH_2 -Kette leicht gestört ist. Die im Kristall deutlich festzustellenden Unterschiede in den Torsionswinkeln der beiden Kettenenden geben sich auch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu erkennen. Wie bereits der qualitative Vergleich der Multipletts korrespondierender Protonen, die bei Vorliegen von C_2 -Symmetrie identisch wären, zeigt (*Fig. 1b*), treten auch bei den Kopplungskonstanten Abweichungen auf, die zu geringen Unterschieden in der Multiplettstruktur führen (vgl. z. B. H_A und H_M oder H_B und H_L). Entsprechend differieren die korrespondierenden vicinalen Kopplungskonstanten (vgl. z. B. $^3J(A,C)$ und $^3J(L,I)$, usw. in *Tab. 1*). Man kann also folgern, dass die lokale C_2 -Symmetrie der CH_2 -Kette von **1** auch in Lösung gestört ist, das Molekül im Kohlenwasserstoff-Fragment, sieht man vom Ringinversionsprozess ab, somit weitgehend starr ist. Ähnliches könnte für die im Kristall gefundene unterschiedliche Orientierung der Methoxycarbonyl-

Gruppen gelten, die zu unterschiedlichen (C–C)-Bindungslängen im Benzolring führt. Eine auch in Lösung voneinander abweichende Vorzugskonformation der Estergruppen muss dann für die relativ grosse ^{13}C -Verschiebungsdifferenz in 8- und 9-Stellung verantwortlich gemacht werden.

Im Hinblick auf die eingangs diskutierten Konstanten der *Karplus*-Beziehung für die Torsionswinkel-Abhängigkeit der vicinalen ^1H , ^1H -Kopplungen ist von Interesse, dass die für **5** ermittelten Daten [21] [22] durch *Gl. 1* besser beschrieben werden als durch *Gl. 2* (RMS-Fehler 1,1 bzw. 1,6 Hz). Insbesondere treten hier die für **1** gefundenen Abweichungen für Diederwinkel um 90° nicht auf, wie der Vergleich in *Fig. 5* belegt. Da für **1** zweifellos grössere Spannungseffekte zu erwarten sind als für **5**, dürfte die Ursache für diesen Unterschied in dieser Richtung zu suchen sein, wobei der massgebende Strukturfaktor allerdings unbekannt bleibt. Systematische Abweichungen der (H–C–C)-Valenzwinkel vom Tetraederwinkel, die man für Änderungen der Kopplungskonstanten verantwortlich machen könnte, lassen sich im Fall von **1** nicht erkennen.

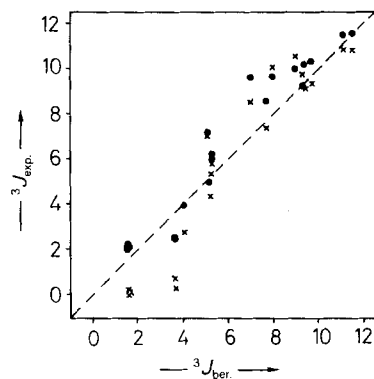


Fig. 5. Vergleich der für [8]Paracyclophan-4-ol (**5**) ermittelten $^3J(\text{H},\text{H})$ -Werte [Hz] [21] mit den nach *Gl. 1* (●) und *2* (x) ermittelten Daten (vgl. Text)

Was die chemischen Verschiebungen anbelangt, so interessiert die Frage, ob die im Kristall gefundene Deformation des Benzolringes zu einer Bootform mit Abbeugungswinkeln von $19,5^\circ$ eine Beeinträchtigung des Ringstromeffektes nach sich zieht. Bei überbrückten Annulenen war beobachtet worden, dass Nichtplanarität des Perimeters im Sinne einer stetigen Abbeugung die cyclische Delokalisation der π -Elektronen und damit die diamagnetische Anisotropie des π -Systems nicht merklich verändert [23]. Variationen der ^1H -Resonanzfrequenzen lassen sich zwanglos mit dem geänderten Geometriefaktor erklären. Für [10]Paracyclophan existiert eine ausführliche Studie [24], die in Anlehnung an eine Untersuchung von *Barfield et al.* [25] die Bedeutung lokaler Anisotropie-Effekte für Ringstromberechnungen unterstreicht. Die folgenden Betrachtungen haben deshalb nur vorläufigen Charakter, da wir lokale Beiträge zur Verschiebung der CH_2 -Protonen-Resonanzen bisher nicht berücksichtigt haben. Gleichwohl stellen wir in *Fig. 6* die chemischen Verschiebungen der CH_2 -Protonen, wie sie nach den von *Johnson* und *Bovey* [26] sowie *Haigh* und *Mallion* [27] angegebenen Tabellen für die diamagnetische Anisotropie des Benzols berechnet werden können, den experimentellen Daten gegenüber. Als Standard für eine ungestörte CH_2 -Resonanz diente dabei ein δ -Wert von 1,4 ppm (Cyclohexan). Die Nichtplanarität des Benzolringes wurde vernachlässigt und die Ringebene durch die C-Atome C(8), C(9), C(11) und C(12) definiert. Auch Anisotropie-Effekte der

Estergruppen oder der (C-C)-Bindungen konnten nicht berücksichtigt werden. In Anbetracht dieser Nahrungen kann die Übereinstimmung der *Johnson-Bovey*-Ergebnisse mit dem Experiment als gut bezeichnet werden, da die Abweichungen von der 45°-Geraden im Bereich der benzylicischen Protonen H_A und H_M zum Teil als Folge der veränderten Ringgeometrie, zum Teil als Folge der oben erwähnten lokalen Anisotropie-Effekte gelten können. Eine Rechnung unter Berücksichtigung der bei der Strukturanalyse gefundenen Abbeugung liefert hier erwartungsgemäss grössere δ -Werte. Da die Beiträge der lokalen Effekte über Beträge von ca. 0,2–0,3 ppm nicht hinausgehen dürften [24], kann man aufgrund des angestellten Vergleichs schliessen, dass für **1** eine signifikante Reduktion des Ringstromeffektes im Benzolkern nicht vorliegt²⁾. Übereinstimmend damit liegen auch die δ -Werte von H(13) und H(14) nahe der Benzolresonanz (δ 7,27).

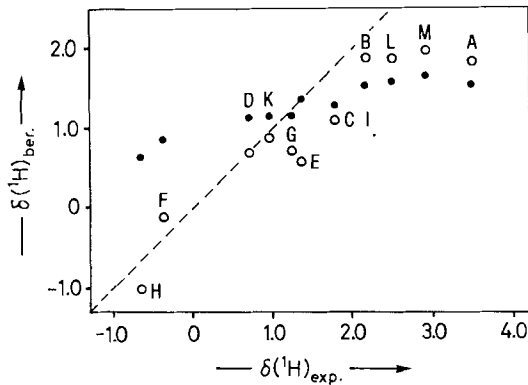


Fig. 6. Vergleich von experimentellen und unter Berücksichtigung des Ringstromeffektes berechneten $\delta(^1\text{H})$ -Werten der CH_2 -Protonen von **1**; ○ Theorie von Johnson und Bovey [26]; ● Theorie von Haigh und Mallion [27] [28]²⁾

Die deutliche Beeinflussung der ¹H-Resonanzen durch die Anisotropie der Benzoleinheit legt erneut die Frage nahe, ob ähnliche Effekte im ¹³C-NMR-Spektrum von **1** zu erkennen sind. Dieses Problem ist bisher für [n]Paracyclophane von Roberts [29] (n = 12) und besonders eingehend von Misumi [30] (n = 8–12, 14) untersucht worden, wobei Roberts einen Ringstrombeitrag von ca. -0,7 ppm abschätzte, während Misumi höhere Beträge annimmt. Die Situation für [8]Paracyclophan wurde kürzlich erneut diskutiert [14]. In unserem Fall sind die zentralen Positionen 3 und 4 im Vergleich zu den anderen ¹³C-Resonanzen um ca. 8–10 ppm abgeschirmt. Die Resonanzverschiebung hat somit die richtige Richtung, jedoch zeigt bereits der grosse Betrag, dass die eigentliche Ursache der beobachteten Hochfeldverschiebung nicht im Ringstromeffekt liegen kann. So liefern einerseits die *Johnson-Bovey*-Tabellen für die betreffenden C-Positionen $\Delta\delta$ -Werte von maximal -1,0 ppm, andererseits werden die Resonanzen der C-Atome C(1), C(2), C(5) und C(6) mit $\delta(6)$ bei höchstem Feld nicht in der Reihenfolge beobachtet, wie sie ein Ringstromeffekt induzieren würde. Gut 90% der gemessenen Abschirmung für C(3) und C(4) gehen daher nicht auf das Konto des Ringstromeffektes. In diesem Zusammenhang

²⁾ Die Rechnungen nach Haigh und Mallion zeigen im Bereich der meisten Protonen ähnliche Ergebnisse wie die nach Johnson und Bovey, bei H_G und H_F, die sich direkt über dem Benzolring befinden, wird die Abschirmung jedoch viel zu gering vorhergesagt. Dies ist ein bekanntes Manko des Haigh-Mallion-Ansatzes [28]. Wie unser Vergleich zeigt, dürften die *Johnson-Bovey*-Tabellen für Paracyclophane verlässlicher sein.

ist interessant, dass in allen [n]Paracyclophanen das γ -C-Atom der CH_2 -Kette signifikant abgeschirmt ist [30]. Dies scheint eine Besonderheit dieser Strukturen zu sein und wurde von Ernst [14] beim [8]Paracyclophan auf die synclinale Anordnungen der CC-Bindungen zurückgeführt (γ -gauche-Effekt [31]). Bei **1** beträgt der Mittelwert für $\delta(3)$ und $\delta(4)$ 26,14 ppm. In den anderen Systemen, die alle im Gebiet des schnellen Austauschs gemessen wurden, findet man δ , 26,03 (n = 8), 23,34 (n = 9), 25,00 (n = 10), 25,58 (n = 11), 25,43 (n = 12) und 24,95 (n = 14) ppm. Da im [6]- und [8]Paracyclophan die γ -C-Atome der Kette dem Abschirmeffekt des Benzolringes stärker ausgesetzt sein sollten als bei den grösseren Ringsystemen, wäre ein Wert von < 25,0 ppm für die chemische Verschiebung in diesen Positionen zu fordern, um den Einfluss des Ringstromeffektes auf die ^{13}C -Resonanzen zweifelsfrei nachzuweisen. Der experimentelle Wert von > 25,0 ppm bestätigt abermals frühere Befunde, dass Ringstrombeiträge für die ^{13}C -Resonanz nur untergeordnete Bedeutung haben [32]³⁾.

Im Zusammenhang mit der relativ starren Geometrie von **1** interessieren die Aktivierungsparameter der Ringinversion, die als Rotation der mittleren C_4 -Einheit um die C-Atome C(1) und C(6) als Fixpunkte aufgefasst werden kann. Mit 58,5 kJ/mol ist $\Delta G^\ddagger(298)$ grösser als für die Ringinversion in Cyclooctin. Hier fand man $\Delta G^\ddagger(298) = 51$ kJ/mol [33] für das 4,4,7,7-Dimethylderivat (**6**). Dies überrascht, da **6** einen um zwei C-Atome kleineren Ring besitzt. Betrachtet man das C_4 -Fragment von C(8) bis C(3) in **6** als dem Benzolring in **1** äquivalent, so ist die CH_2 -Kette in **6** im Vergleich zu **1** um zwei CH_2 -Gruppen kürzer. Man kann also folgern, dass die Freie Enthalpie der Ringinversion in **1** nicht die Reduktion erfährt, die man aufgrund der geringeren Transannular-Spannung im Übergangszustand erwarten sollte. Ursache dafür müssen Abstossungspotentiale zwischen den CH_2 -Gruppen und der π -Wolke des Benzolringes sowie stärkere Torsionswechselwirkungen sein, die bei der Rotation der hantelartigen C_4 -Einheit von C(2) bis C(5) auftreten. Bei **6** sind analoge Wechselwirkungen mit der Dreifachbindung offenbar weniger gravierend. Auch die hohe negative Aktivierungsentropie, die für einen Ringinversionsprozess ungewöhnlich ist [34], kann so interpretiert werden, dass im Übergangszustand der Umwandlung $\mathbf{1a} \rightleftharpoons \mathbf{1b}$ zahlreiche Schwingungsfreiheitsgrade eingefroren werden.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt/M., für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die *Synthese* von **1** wurde bereits beschrieben [4]. Für die $^1\text{H-NMR}$ -Messungen bei 400, 13 MHz (*Bruker WH-400* Spektrometer, ausgestattet mit externem Pulsprogrammer und ASPECT 2000 Datensystem) diente eine entgaste 0,1M Lsg. von **1** in CDCl_3 . Die experimentellen Parameter der 2D-Untersuchungen waren: NOESY- und Austauschpektren wurden bei -60° , -40° und -20° aufgenommen, wobei die Austauscheffekte bei höherer Temp. als zusätzliche Absorptionen zu den reinen NOE-Effekten oder allein zu beobachten waren (*Fig. 7b-c*). Die Sweepbreite betrug 2058 Hz, die Grösse der Datenmatrix $128 \times 1\text{K}$ ($F_1 \times F_2$), nach Erweiterung $256 \times 1\text{K}$, der Relaxationsdelay 5 s, die Mischzeit 1 s ($0,5$ s bei -60°) und die Gesamtmesszeit 4 h. Die ^{13}C , ^1H -Verschiebungskorrelation (*Fig. 7a*) wurde bei -40° mit Sweepbereichen von 1850 (^1H) und 1700 Hz (^{13}C) durchgeführt. Die Grösse der Datenmatrix betrug $64 \times 2\text{K}$, die Pulslängen 28,4 μs (^1H) und 21 μs (^{13}C) und der Relaxationsdelay 3 s. Die

³⁾ Die unterschiedliche Kettenlänge verletzt diese Argumentation nicht, da bei *n*-Alkanen die γ -Resonanz mit der Ringgrösse abnimmt (n = 10, 33,3; n = 6, 31,7 ppm) und auch Cycloalkane ganz ähnliche $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte besitzen wie die [n]Paracyclophane [31].

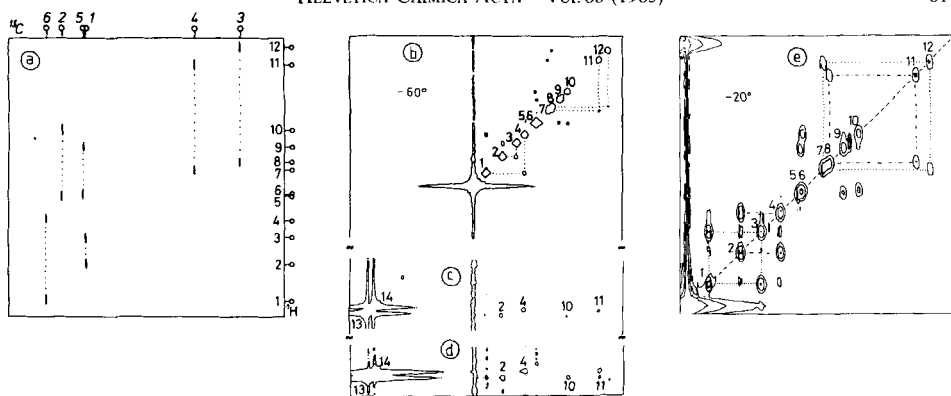


Fig. 7. (a) ^{13}C , ^1H -Verschiebungskorrelation zur Identifizierung der CH_2 -Gruppen und zur Zuordnung der ^{13}C -Resonanzen der CH_2 -Kette; (b)–(d) NOESY-Spektren mit verschiedener Schnitthöhe ((b) zeigt Kreuzsignale für geminale Nachbarschaftsbeziehungen, (c) und (d) die Kreuzsignale für die Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Protonen H_{13} , H_{14} und den CH_2 -Protonen 2, 10, 11 und 4); (e) Zweidimensionales Austausch-Spektrum (Man beachte, dass die Kreuzsignale für die Signalgruppen 7 und 8 sowie 11 und 12 jetzt gegenüber dem Spektrum (b) vertauscht sind, da der dynamische Prozess dominiert)

A -Intervalle in der Pulssequenz betragen 4 und 2 ms, die gesamte Messzeit 8,5 h. Für das SECSY-Spektrum verwendete man Sweepbereiche von 1 und 2 KHz (F_1 , F_2) mit einer Datenmatrix von $128 \times 2\text{K}$ bzw. nach Erweiterung $256 \times 2\text{K}$ und einen Relaxationsdelay von 8 s. Die Pulslänge für den 90° Puls betrug $9,3 \mu\text{s}$, die Gesamtmesszeit 6 h.

Für die Zuordnung der ^{13}C -Resonanzen (Messfrequenz 100,61 MHz, Solvens CDCl_3) im Benzolring von **1** erhält man mit den Daten von 1,4-Diäthylbenzol [13] bzw. Dibutylbenzol [14] und Phthalester [15] Vorhersagen von 128,5 (128,8) ppm für C(11), C(12) 144,1 bzw. 142,6 ppm für C(7), C(10) und 132,1 bzw. 132,4 ppm für C(8), C(9). Diese Werte gelten allerdings nur im Gebiet des schnellen Austauschs (323 K). Hier beobachtet man im exp. ^{13}C -Spektrum ein scharfes Signal bei 144,48 ppm und eine breite Absorption mit doppelter Intensität bei 133,9 ppm. Bildet man aus den Tieftemperaturdaten im Gebiet des langsamen Austauschs (Tab. 1) Mittelwerte, so lassen sich die Kohlenstoffpaare C(7), C(10) (MW 144,36 ppm), C(8), C(9) (MW 132,38 ppm) und C(11), C(12) (MW 134,23 ppm) zuordnen, da C(11) und C(12) unabhängig durch die $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ -Kopplung (ca. 160 Hz) ausgewiesen sind. Die Zuordnung innerhalb der einzelnen Paare gelang über das Aufspaltungsmuster im ^1H -gekoppelten Spektrum. C(8) und C(9) zeigen aufgrund vicinaler Kopplung zu H_{13} bzw. H_{14} Triplettfeinstruktur. Selektive Entkopplung von H_{13} ermöglicht es, zwischen C(11) und C(12) (Verschwinden der 1J -Kopplung) sowie C(9) und C(8) (Verschwinden der 3J -Kopplung) zu differenzieren. Eine Unterscheidung zwischen $\delta(7)$ und $\delta(10)$ war nicht möglich.

Für die Untersuchung der Ringinversion wurden 19 Messungen zwischen 302 und 247 K ausgewertet. Die Temperaturanzeige der Bruker-Temperiereinheit BVT-1000 wurde bei 5 Temperaturen gegen ein MeOH-Thermometer geeicht, welches seinerseits bei 336, 316, 308 und 287 K mit Hilfe der Klärpunktmethode [35] durch einen

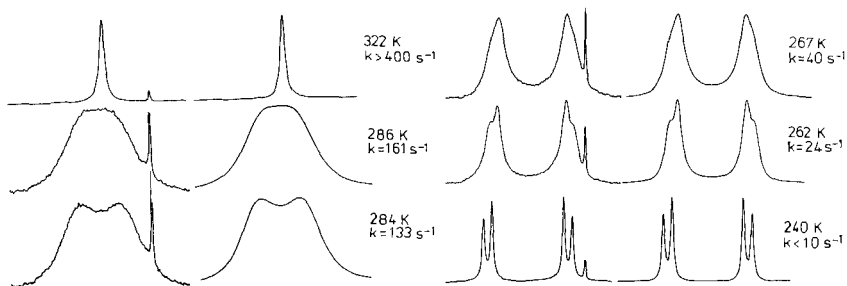


Fig. 8. Experimentelle (links) und berechnete AB-Spektren der aromatischen Protonen H_{13} und H_{14} in **1** in Abhängigkeit vom k -Wert der Ringinversion $\mathbf{1a} \rightleftharpoons \mathbf{1b}$

Satz von Flüssigkristallen (Fa. Merck, Darmstadt) überprüft wurde. Eine lineare Regression erlaubte dann eine Anzeigenkorrektur über den gesamten Messbereich. Für die Berechnung der Linienformen diente ein in PASCAL für den Aspect 2000 auf der Basis der Theorie von Alexander [17] geschriebenes Programm, das einen direkten Vergleich zwischen berechneten und experimentellen Spektren ermöglichte (Fig. 8). Die Daten des AB-Systems wurden im Gebiet des langsamen Austauschs (240 K) mit $J = 8,0$ Hz und $\delta\nu = 77,5$ Hz gemessen. Die relative chemische Verschiebung musste zur Anpassung der Spektren im untersuchten Bereich linear verändert werden und betrug bei 302 K 68,9 Hz. Die ermittelten k -Werte zeigt Tab. 3.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Vgl. 'Cyclophanes', Eds. P. M. Keehn und S. M. Rosenfeld, Academic Press, New York, 1983, Bd. 1 und 2.
- [2] J. S. Waugh, R. W. Fessenden, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 846; *ibid.* **1958**, *80*, 6697.
- [3] Übersicht R. Benn, H. Günther, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 381; *ibid. Int. Ed.* **1983**, *22*, 350.
- [4] a) C. Krieger, J. Liebe, W. Tochtermann, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 707; b) J. Liebe, Ch. Wolff, C. Krieger, J. Weiss, W. Tochtermann, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [5] J. Liebe, Ch. Wolff, W. Tochtermann, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 171.
- [6] Ch. Wolff, J. Liebe, W. Tochtermann, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 1143.
- [7] A. Kumar, R. R. Ernst, K. Wüthrich, *Biophys. Res. Commun.* **1980**, *95*.
- [8] A. A. Maudsley, R. R. Ernst, *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *50*, 368.
- [9] A. Bax, R. Freeman, *J. Magn. Reson.* **1981**, *42*, 164; *ibid.* **1981**, *44*, 542.
- [10] B. H. Meier, R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6441.
- [11] M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2870.
- [12] A. A. Bothner-By, *Adv. Magn. Reson.* **1965**, *1*, 195.
- [13] W. Bremser, L. Ernst, B. Franke, R. Gerhards, A. Hardt, 'Carbon-13 NMR Spectral Data', Verlag Chemie, Weinheim, 1981, 3. Aufl.
- [14] K.-L. Noble, H. Hopf, L. Ernst, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 455.
- [15] Bruker Data Bank, Bruker-Physik, Karlsruhe, 1976, Vol. 1.
- [16] J. W. van Straten, Dissertation, Freie Universität Amsterdam, 1978; wir danken Herrn Prof. Dr. F. Bickelhaupt für diese Mitteilung.
- [17] S. Alexander, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 967; *ibid.* **1962**, *37*, 976; *ibid.* **1963**, *38*, 1787; für die Berechnung folgten wir J. Heidberg, J. A. Weil, G. A. Janusonis, J. K. Anderson, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 1033.
- [18] N. L. Allinger, J. T. Sprague, T. Liljefors, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5100.
- [19] L. Carballeira, J. Casado, E. Gonzalez, M. A. Rios, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 5655.
- [20] H. Schmidt, A. Schweig, W. Thiel, M. Jones, Jr., *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 1958.
- [21] K.-L. Noble, H. Hopf, L. Ernst, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 474; für Metacyclophane vgl. L. W. Jenneskens, F. J. J. de Kanter, L. A. M. Turkenburg, H. J. R. de Boer, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 4401.
- [22] M. G. Newton, T. J. Walter, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5652.
- [23] A. Alscher, W. Bremser, D. Cremer, H. Günther, H. Schmickler, W. Sturm, E. Vogel, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 640.
- [24] A. Agarwal, J. A. Barnes, J. L. Fletcher, M. J. McGlinchey, B. G. Sayer, *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 2575.
- [25] M. Barfield, D. M. Grant, D. Ickenberry, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6956.
- [26] C. E. Johnson, F. A. Bovey, *J. Chem. Phys.* **1958**, *29*, 1012; vgl. J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, 'High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance', Pergamon Press, London, 1960.
- [27] C. W. Haigh, R. B. Mallion, *Org. Magn. Reson.* **1972**, *4*, 203.
- [28] C. W. Mallion, R. B. Haigh, *Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1980**, *13*, 303, 411.
- [29] R. H. Levin, J. D. Roberts, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 135.
- [30] T. Kaneda, T. Otsubo, H. Horita, S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 1015.
- [31] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, '13C-NMR-Spektroskopie', Thieme, Stuttgart, 1984.
- [32] a) H. Günther, H. Schmickler, E. Vogel, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 261; *ibid. Int. Ed.* **1973**, *12*, 243; b) H. Günther, H. Schmickler, *Pure Appl. Chem.* **1975**, *44*, 807; für Paracyclophane vgl. N. Mori, T. Takemura, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1978**, 1259.
- [33] A. Krebs, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4511.
- [34] F. A. L. Anet, R. Anet, in 'Dynamic NMR Spectroscopy', Eds. L. M. Jackman und F. A. Cotton, Academic Press, New York, 1965.
- [35] H. Friebolin, G. Schilling, L. Pohl, *Org. Magn. Reson.* **1979**, *12*, 569.