

Zur diamagnetischen Anisotropie im [2.2]Metacyclophan

Von

Claudia Glotzmann, Elisabeth Langer und H. Lehner

Aus der Lehrkanzel für organische Chemie der Universität Wien, Österreich

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 28. Januar 1974)

Concerning the Diamagnetic Anisotropy of [2.2]Metacyclophane

In order to furnish a reliable interpretation of the $^1\text{H-NMR}$ spectrum of [2.2]metacyclophane (**1**) based on the ring current theory two basic conditions must be fulfilled:

1. Bond lengths angle deformations due to the puckered topology of the molecule must be taken into account. The geometry parameters can be deduced from X-ray data.

2. The (fictive) reference chemical shift of the system (i.e. unperturbed by the "second" benzene ring) must be established since the $\Delta\delta$'s of *Bovey's* ring current formula have to be related to a reference.

The shifts calculated on the basis of these assumptions are in agreement with the actual spectrum.

Moreover, it can be shown that for basic reasons a quantitative approach to the chemical shift of the methylene protons in the bridge *via* ring current theory is impossible.

Einleitung

Die besondere Topologie des [2.2]Metacyclophans (**1**) (s. Abb. 1) war Anlaß zu zahlreichen kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen¹⁻⁵: Das zentrale Zehnrings-System besitzt eine starre Sesselkonformation, so daß die intraanularen, aromatischen Protonen an C-8 und C-16 jeweils in die Sphäre des π -Elektronensystems des anderen Ringes gelangen. Aus Symmetriegründen (C_{2h}) — die Ringe befinden sich in zueinander parallelen Ebenen — sind die Resonanzabsorptionen dieser Protonen chemisch und magnetisch äquivalent. Bei einem Versuch, die Ringstromtheorie⁶ zu prüfen, haben *Wilson, Boekelheide* und *Griffin*¹ das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1** sowie einigen Alkylderivaten untersucht: Auf dieser Basis glaubte man, eine befriedigende Erklärung der experimentellen (s. unten) und berechneten chemischen Verschiebungen für die *intraanularen* aromatischen Protonen gefunden zu haben. Für die entsprechenden Werte der äquatorialen und axialen Brücken-

protonen (Protonen an C-1, C-2, C-9 und C-10) bzw. der *extraanularen* Arylprotonen (Protonen an C-4, C-5, C-6, C-12, C-13 und C-14) ergaben sich große Diskrepanzen zwischen Rechnung und Experiment. Für diese Unstimmigkeiten wurden mehrere Argumente vorgebracht¹. Diese erscheinen uns jedoch nicht überzeugend, und zwar erstens in Hinblick auf die unkorrekt angenommene Geometrie* und ferner wegen der Willkür bei der Wahl der „Bezugsverschiebung“; diese ist von eminenter Bedeutung, da die aus der Rechnung herzuleitenden Werte Differenzen sind, also Relativcharakter haben.

Um spätere konformationsanalytische Studien zu ermöglichen, war für uns die Übereinstimmung der theoretischen Erwartungswerte mit dem Experiment von erheblichem Interesse. Deshalb war es wünschenswert, mit Hilfe der aus röntgenographischen Daten abgeleiteten Geometrie von **1** dessen ¹H-NMR-Spektrum — besonders das der *intraanularen* Arylprotonen — zu berechnen. Dieser Berechnung mußte die Ermittlung einer „Bezugsverschiebung“ vorangehen. Schließlich schien eine Überprüfung der dabei erhaltenen Ergebnisse an geeigneten Derivaten des [2.2]Metacyclophan angebracht.

Ergebnisse und Diskussion

1. Geometrie

Bei der Bestimmung der Geometrie muß den — nicht unerheblichen — Verzerrungen der aromatischen Ringe⁷ Rechnung getragen werden: C-8 bzw. C-2 und C-9 liegen 0,14 bzw. 0,39 Å über bzw. unter der Ebene C-3—C-4—C-6—C-7, während C-5 nur 0,04 Å darüber liegt (s. Abb. 1). Durch diese Verzerrung wird der Abstand C-8—C-16 von 1,56 Å (bei nicht verzerrten Ringen) auf 2,69 Å vergrößert, ohne daß die Bindungswinkel oder Bindungslängen der Brückenkohlenstoffatome C-1, C-2, C-9 und C-10 vom Normalwert (110°, 1,54 Å) nennenswert abweichen. Der mittlere C—C-Abstand der aromatischen Ringe beträgt 1,39 Å, der Sechseckwinkel 120°⁷.

Die C—H-Bindungs-Winkel und -abstände im [2.2]Metacyclophan sind röntgenographisch nicht ermittelt worden. Den C—H-Abstand deformierter Benzolringe haben wir mit 1,07 Å, den Winkel, den die Wasserstoffatome an C-8 und C-16 mit den Ringebenen C-3—C-4—C-6—C-7 bzw. C-11—C-12—C-14—C-15 einschließen, mit 0° angenommen. Diesen Wert liefert die Röntgenstrukturanalyse des (gleichfalls erheblich deformierten) [8]Paracyclophan⁸. Die unter Berücksichtigung dieser Faktoren errechneten Koordinatentripel finden sich in Tab. 1.

* Z. B. erhält man mit Hilfe der bei ¹ angegebenen Koordinaten für den Abstand zwischen C-8 und C-16 1,64 Å, während er tatsächlich 2,69 Å beträgt⁷.

Mit Hilfe der im exper. Teil angegebenen Beziehung errechnet man für die *intraanularen* aromatischen Protonen von **1** eine (relative) diamagnetische Verschiebung von 3,15 ppm. Es sei erwähnt, daß diese Beziehung in dem hier interessierenden Bereich äußerst empfindlich ist, die Flächen gleicher Abschirmung (*Iso-Shielding Curves*) also sehr dicht beieinander liegen.

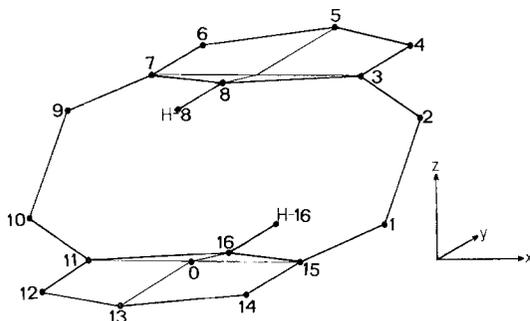


Abb. 1. [2.2]Metacyclophan (der Punkt 0 wurde als Koordinatenursprung gewählt. Die Doppelbindungen sind der besseren Übersicht wegen nicht eingezeichnet)

Tabelle 1. *Kartesische Koordinaten des [2.2]Metacyclophans in Å.*
Bezifferung der Atome siehe Abb. 1

Punkt	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
O	0	0	0
C-16	0	0,678	— 0,143
H-16	0	1,748	— 0,143
C-15	1,203	0	0
C-1	2,228	0,758	0,368
C-2	2,228	1,589	1,688
C-3	1,203	2,347	2,056
C-8	0	1,669	2,199
H-8	0	0,599	2,199

2. Wahl der Bezugsverschiebung

Die mit Hilfe der angegebenen Beziehung (s. exper. Teil) errechneten Verschiebungen liefern die Differenzen zu einer vom Ringstrom unbeeinflußten, fiktiven Bezugsverschiebung. Für die Protonen des Benzols selbst stellt Cyclooctatetraen einen plausiblen Bezugspunkt dar⁹. Für **1** wird man ein bereits durch den „eigenen“ Ring verschobenes

(also „normales“ aromatisches) Proton als Bezugspunkt wählen und den Einfluß des zweiten Ringes auf diese Verschiebung beobachten.

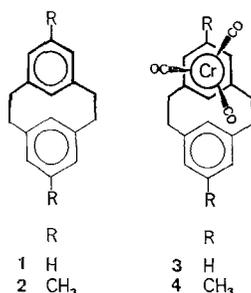
Primär galt es zu klären, ob die *intraanularen* Arylprotonen, die ja nicht mehr in die Ebene des mit ihnen unmittelbar verbundenen Benzolringes zu liegen kommen — deren Normalabstände zu den Ringzentren daher nicht Null sind —, eine in der Rechnung zu berücksichtigende zusätzliche Verschiebung erfahren. Aus der Lage der aromatischen Protonen an den stark deformierten Ringen des 4-Carbomethoxy-[8]-paracyclophans⁸ (7,15 ppm) und einem Vergleich mit *p*-Xylol (6,95ppm)¹⁰ kann jedoch geschlossen werden, daß diesem Einfluß kein großes Gewicht zukommt. Tatsächlich errechnet man für diese zusätzliche Verschiebung im [2.2]Metacyclophan 0,01 ppm. Es schien daher gerechtfertigt, für die Bezugsverschiebung der Protonen an C-8 und C-16 einen Vergleich mit dem ¹H-NMR-Spektrum von 1,3-Diäthylbenzol heranzuziehen: In erster Näherung bilden die aromatischen Protonen beider Verbindungen bei 7 ppm ein *A₂B*-Spinsystem. Beim 1,3-Diäthylbenzol ist dieses von der Resonanz des Protons an C-2 überlagert, läßt sich jedoch einfach lokalisieren: Auf Grund des Umstandes, daß für die *A₂B*-Systeme beider Verbindungen $J_{AB}/(\nu_A - \nu_B) \approx 0,5$ gilt, können die acht Hauptübergänge aufgelöst und zugeordnet und somit auch ν_A , ν_B und J_{AB} bestimmt werden¹¹ (s. Tab. 2). Für die dem *A₂B*-Spinsystem der Protonen an C-3, C-4 und C-5 überlagerten Signale des Protons an C-2 im 1,3-Diäthylbenzol erhält man eine Verschiebung von $\approx 6,9$ ppm; dieser Wert liegt zwischen dem von C-4 (6,8 ppm) und C-5 (7,0 ppm). Diese Relation haben wir sinngemäß auf **1** übertragen, so daß die fiktive chemische Verschiebung der *intraanularen* Arylprotonen 7,1 ppm beträgt. Auf der Basis dieser Argumentation ergibt sich aus der dem gemessenen Spektrum zu entnehmenden Verschiebung ($\delta = 4,23$ ppm) für die durch den Ringstrom des zweiten Aromaten induzierte diamagnetische Abschirmung: $\Delta\delta' = 2,87$ ppm; dies steht in ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem errechneten Wert: $\Delta\delta' = 3,15$ ppm.

Eine Ermittlung des Anteils bzw. der Differenz der Ringstromeffekte an der chemischen Verschiebung der „axialen“ und „äquatorialen“ Brückenprotonen ist nicht möglich, da geeignet konfigurierte Olefine als Bezugssysteme nicht bekannt sind (vgl. jedoch ¹); selbst die größere Abschirmung des axialen Protons berechtigt nicht, seinen Resonanzübergang auch bei tieferem Felde anzunehmen und darauf eine Zuordnung zu begründen. Dies um so mehr, als im vorliegenden Fall die berechnete Differenz der Ringstromeffekte maximal 0,2 ppm beträgt; sie ist daher offenbar wesentlich kleiner als die Differenz der (fiktiven) Bezugsverschiebungen, da die experimentell ermittelte 1,0 ppm beträgt.

Es ist jedoch evident, daß die Annahme² eines Einflusses des jeweils nicht direkt mit einer Methylengruppe verbundenen aromatischen Ringes auf die chemische Verschiebung unberechtigt ist: Bei Mittelung der

chemischen Verschiebungen des axialen und äquatorialen Protons (2,05 bzw. 3,05 ppm) des *konformativ homogenen* [2.2]Metacyclophans erhält man $\delta = 2,55$ ppm; dieser Wert ist mit der Lage der Methylenprotonen im *konformativ inhomogenen* 1,3-Diäthylbenzol (2,53 ppm) nahezu identisch.

Schema 1



Zur Prüfung der oben erhaltenen Ergebnisse und Annahmen haben wir die Metacyclophan-derivate **2**, **3** und **4** herangezogen, denen die Geometrie des Stammkörpers zugrunde gelegt wurde; damit war, wie bei **1** selbst, im Hinblick auf die diamagnetische Abschirmung eine Verschiebung der *intraanularen* aromatischen Protonen um ≈ 3 ppm nach höherem Felde zu erwarten. Dies stimmt gut mit den experimentellen Befunden überein (s. Tab. 2). Bei **2** wurde auf Grund der Pseudo- C_3 -Achse jeweils eines Benzolringes (1,3,5-Trialkylbenzol) angenommen, daß die drei aromatischen Ringprotonen (nahezu) dieselbe chemische Verschiebung aufweisen, die Bezugsverschiebung selbst also ungefähr mit der für die Protonen an C-4 und C-6 bzw. C-12 und C-14 aus dem aktuellen Spektrum zu entnehmenden (6,75 ppm) identisch ist.

Im Chromcarbonylkomplex des [2.2]Metacyclophans (**3**)¹² ragt das Proton an C-8 ($\delta = 2,35$ ppm) des komplexierten Ringes in das π -System des unkomplexierten. Die Protonen an C-4, C-5 und C-6 des ersteren bilden ein A_2B -System gleichen Aussehens wie beim 1,3-Diäthylbenzol und [2.2]Metacyclophan (**1**). Unter Berücksichtigung der oben erörterten Überlegungen erhält man wegen $\delta_{C-4} = 5,18$ ppm und $\delta_{C-5} = 5,38$ ppm für das Proton an C-8 die fiktive Verschiebung von $\delta = 5,28$ ppm, woraus $\Delta\delta' = 2,93$ ppm folgt. Addiert man die allein aus der Komplexierung mit $Cr(CO)_3$ resultierende Verschiebung der aromatischen Protonen ($\Delta\delta = 1,82$ ppm) zum ermittelten Wert für H an C-8 (2,35 ppm, s. Tab. 2), so erhält man nahezu den Wert für [2.2]Metacyclophan (**1**) selbst: 4,17 ppm.

Auch der $Cr(CO)_3$ -Komplex **4**¹³ fügt sich zwanglos in dieses Schema. Mit der Bezugsverschiebung des Protons an C-8 (5,0 ppm) ergibt sich ein $\Delta\delta'$ von 2,84 ppm (s. Tab. 2).

Tabelle 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und fiktive Bezugsverschiebungen für die Metacyclophane 1—4 sowie 1,3-Diäthylbenzol

Verb. Nr.	δ_B (H an C-5)	δ_A (H an C-4)	$\Delta\delta_{AB}$	J_{AB}	Bezugs- versch.	δ_{C-8} (C-16)	$\Delta\delta'$, beob.	Brücke $\delta_{\text{äq}}$	δ_{ax}	$\frac{\delta_{\text{ax}} + \delta_{\text{äq}}}{2}$	Lsm.
1	7,20	7,00	0,20	7	7,10	4,23	2,87	3,05	2,05	2,55	CCl_4
2	—	6,75	—	—	6,75	4,08	2,67	3,02	2,09	—	CCl_4
3	5,38	5,18	0,2	7	5,28	2,35	2,93	—	—	—	CDCl_3
4	—	5,0	—	—	5,00	2,16	2,84	—	—	—	CDCl_3
1,3-Diäthyl- benzol	7,1	6,9	0,2	≈ 7	$\approx 7,0^*$	—	—	—	—	2,53**	CCl_4

* Chemische Verschiebung des Protons an C-2.

** Zentrum des Quadrupletts der benzyllischen Protonen.

Ausblick

Die diamagnetische Verschiebung der *intraanularen* aromatischen Protonen des [2.2]Metacyclophans (**1**) läßt sich vollständig aus den geometrischen Gegebenheiten herleiten; darüber hinaus erweist sich die Ringstromfunktion in der Umgebung dieser Protonen als äußerst empfindlich gegenüber einer Lageänderung. Diese Umstände im Verein mit der bequemen Handhabung der Kernresonanzspektroskopie läßt die Verwendung dieser Protonen als Monitor für subtile Konformationsänderungen an Derivaten von **1** als Methode der Wahl erscheinen.

Dank

Herrn Prof. Dr. K. Schlögl und Herrn Doz. Dr. H. Falk danken wir für die großzügige und vielseitige Förderung dieser Arbeit. Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sind wir für die Bereitstellung des Hochdruck-Flüssigkeitschromatographen sehr verbunden.

Experimenteller Teil

Die Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erfolgte mit dem Gerät Varian A-60 A, die Reinheit der Chromtricarbonylkomplexe **3**¹² und **4**¹³ wurde mittels *LLC*¹³ (UFC 1000/06 Hupe und Busch) geprüft. Die Darstellung von **1** und **2** erfolgte nach ¹⁴ bzw. ².

Berechnung

Zur Berechnung der diamagnetischen Abschirmung ($\Delta\delta'$) der Protonen bedienten wir uns der bei ¹⁵ angegebenen Beziehung unter der dort gemachten Annahme, daß die π -Elektronen auf zwei Leiterschleifen — eine auf jeder Seite des Benzolringes — präzessieren, deren Radien mit dem Ringradius (1,39 Å) identisch sind; der Abstand dieser beiden Schleifen wurde, wie bei ¹⁵, mit 1,28 Å genommen.

$$\Delta\delta' = 6,44 \cdot 10^6 \frac{1}{[(1 + \rho)^2 + z^2]^{\frac{1}{2}}} \cdot \left[K + \frac{1 - \rho^2 - z^2}{(1 - \rho)^2 + z^2} \cdot E \right]$$

Der Modulus k der vollständigen elliptischen Integrale K und E wird durch

$$k^2 = \frac{4\rho}{(1 + \rho^2) + z^2}$$

ausgedrückt. Die z -Achse steht normal zur Ebene des aromatischen Ringes und durchsetzt dessen Zentrum (sie ist beim Benzol mit der C_6 -Achse identisch). Die ρ -Achse liegt in der Ebene des Ringes.

Literatur

- ¹ *D. J. Wilson, V. Boekelheide und R. W. Griffin*, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 6302 (1960).
- ² *S. Akabori, T. Sato und K. Hata*, J. Org. Chem. **33**, 3277 (1968).
- ³ *H. S. Gutowsky und C. Juan*, J. Chem. Phys. **37**, 120 (1962).
- ⁴ *N. L. Allinger, B. J. Gorden, S. E. Hu und R. A. Ford*, J. Org. Chem. **32**, 2272 (1967).
- ⁵ *K. Burri und W. Jenny*, Helv. Chim. Acta **50**, 1978 (1967).
- ⁶ *J. A. Pople*, J. Chem. Phys. **24**, 1111 (1956); J. Mol. Phys. **1**, 175 (1958); *H. J. Bernstein, W. G. Schneider und J. A. Pople*, Proc. Roy. Soc. A **236**, 515 (1965).
- ⁷ *C. J. Brown*, J. Chem. Soc. **1953**, 3278.
- ⁸ *M. G. Newton, T. J. Walter und N. L. Allinger*, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 5652 (1973).
- ⁹ *J. S. Waugh und R. W. Fessenden*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 846 (1957).
- ¹⁰ *R. A. Hoffmann, S. Forsen und B. Gestblom*, in: NMR-Grundlagen und Fortschritte (*P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld*, Hrsg.), Bd. 5. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1971.
- ¹¹ *J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe*, High Resolution NMR-Spectroscopy, Bd. 1 und 2. Pergamon Press. 1966.
- ¹² *E. Langer und H. Lehner*, Tetrahedron **29**, 375 (1973).
- ¹³ *R. Eberhardt, H. Lehner und K. Schlögl*, Mh. Chem. **104**, 1409 (1973).
- ¹⁴ *W. Baker, J. F. W. McOmie und J. M. Norman*, J. Chem. Soc. **1951**, 1114.
- ¹⁵ *C. E. Johnson und F. A. Bovey*, J. Chem. Phys. **29**, 1012 (1958).

*Dr. H. Lehner
Lehrkanzel für Organische Chemie
Universität Wien
Währinger Straße 38
A-1090 Wien
Österreich*