

Zur Anwendung des Ringstrommodells bei Pyrrolderivaten

Kurze Mitteilung

Von

Heinz Falk, Otmar Hofer und Alfred Leodolter

Aus der Lehrkanzel für Organische Chemie der Universität Wien, Österreich

(Eingegangen am 24. März 1975)

On the Applicability of the Ring Current Model on Pyrrole Derivatives

A slightly modified ring current model can be used for pyrrole derivatives. This is demonstrated for a model compound of the bornene series.

Der Ringstromeffekt, d. h. die para- bzw. diamagnetische Verschiebung von Protonenresonanzsignalen, wurde in Hinblick auf die Aromatizität des Pyrrolringes in zahlreichen Beiträgen¹ mit einer ganzen Reihe von Methoden (wie Magnetooptik, Kernresonanz, HMO-Theorie und Mikrowellenspektrometrie) untersucht und diskutiert. Dabei kam es zu recht unterschiedlichen Anschauungen, die von „nicht aromatisch“ oder „kein Ringstrom“ bis zur Angabe von „Aromatizitätsgraden“ reichen.

Unter der Voraussetzung, daß das Ringstrommodell² für die Beschreibung von Verschiebungen in der Umgebung des Benzolringes adäquat ist (ohne jedoch Rücksicht auf die Problematik der Korrelation dieses Modells mit dem Begriff „Aromatizität“ oder auf die physikalische Relevanz desselben zu nehmen), sollte eine Entscheidung über die Anwendbarkeit dieses Modells beim Pyrrol aus dem Studium geeigneter Derivate zu treffen sein.

Dazu untersuchte man bisher jedoch Pyrrolderivate, bei denen die „Monitorprotonen“ an Ringpositionen gebunden sind, die lokalen Verschiebungseffekten aus konjugativen elektronischen Einflüssen unterliegen. Die günstigsten Modellverbindungen zum Studium dieses Effektes beim Benzol sind Cyclophane³. Entsprechende Pyrrolderivate sind wohl bekannt⁴, unserer Ansicht nach jedoch wegen der konformativen Beweglichkeit der überbrückenden Ketten (die ja entsprechende Annahmen hinsichtlich der Koordinaten bestimmter Protonen voraussetzt) kaum für diesen Zweck geeignet.

Für ein System der Symmetrie C_{2v} ist zur diesbezüglichen Analyse ein Satz von wenigstens *zwei* nicht identischen, ortsfesten „Monitorprotonen“ zu fordern, die nicht der direkten elektronischen Wechselwirkung mit dem Kern unterworfen sind. Bei der Anwendung des Ringstrommodells sind ja dann, abgesehen von der Bezugsverschiebung, *zwei* Parameter frei verfügbar: die *Lage* des „Leiterschleifen-zentrums“ in bezug auf die C_2 -Achse des Pyrrols und der *Abstand* dieser beiden „Leiterschleifen“ von der Ringebene, durch den die Form des Feldes bestimmt wird.

Im Zusammenhang mit der Konformationsanalyse von Pyrromethenonen⁵ war die Frage nach der Anwendbarkeit dieses Modells auf Pyrrollderivate für uns von Interesse. Zur Klärung derselben schien uns das Pyrrolderivat **2** besonders geeignet; es enthält drei Methylgruppen vom geforderten Protonentyp (womit sogar eine Überbestimmung gegeben ist). **2** erhielt man durch Reduktion des entsprechenden β -(Äthoxycarbonyl)-derivates **1** mit LiAlH_4 (analog zu ⁶) in einer Ausbeute von 42%:

1: Dargestellt nach ⁷ aus (+)-Campher; Schmp. 198° (Lit. ⁷: 198°).

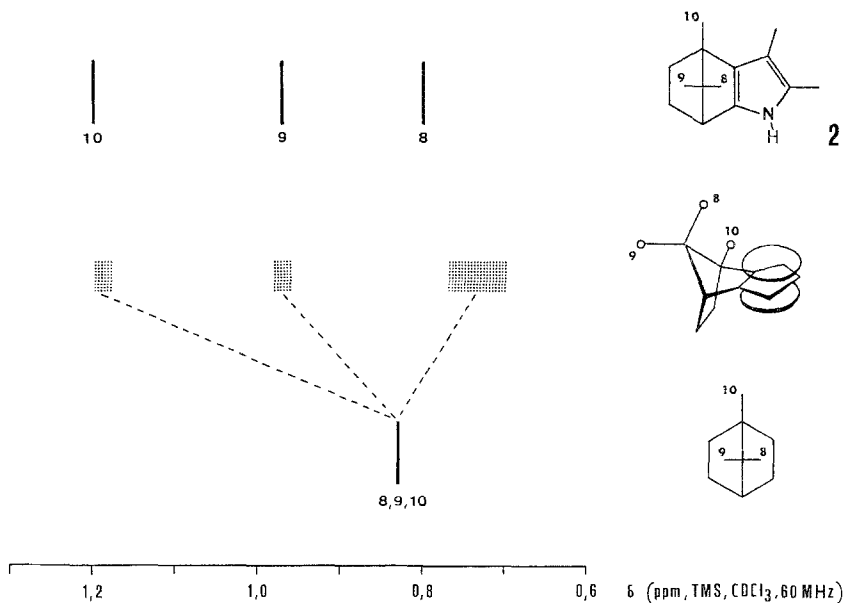
NMR (CDCl_3 , δ , 60 MHz): 8,15 (breit, NH), 4,34 (q, $J = 7$ Hz, OCH_2CH_3), 2,72 (*X*-Teil eines *ABX*-Systems, H^4), 2,54 (s, CH_3^α), 1,80 (m, 4 H), 1,45 (s, CH_3^8), 1,38 (t, $J = 7$ Hz, OCH_2CH_3), 0,91 ppm (s, $\text{CH}_3^9 + \text{CH}_3^{10}$); durch Analyse der $\text{Eu}(dpm)_3$ -Verschiebungsdaten mit Hilfe des PDIGM-Rechenprogrammes⁸ konnte auch die Geometrie von **1** und damit auch von **2** (vgl. ⁹) überprüft werden, soweit dies eben mit Hilfe einer geometrisch „weichen“ Methode¹⁰ möglich ist. $[\alpha]_D^{25} = -51,3^\circ$ ($c = 1$; Äthanol).

2: Schmp. 45° ; Sdp. $120^\circ/0,1$ mm.

NMR (CDCl_3 , δ , 60 MHz): etwa 7,5 (breit, NH), 2,45 (*X*-Teil eines *ABX*-Systems, H^4), 1,90 (s, CH_3^α), 1,44 (s, CH_3^8), 2,0—1,0 (m, 4 H), 1,20 (s, CH_3^{10}), 0,97 (s, CH_3^9), 0,80 ppm (s, CH_3^8). $M = 203$ (M^+ , MS); $[\alpha]_D^{25} = -11,0^\circ$ ($c = 0,8$; Äthanol, normale Rotationsdispersion bis etwa 350 nm; im Bereich der Pyrrol-UV-Banden konnte kein Circular dichroismus beobachtet werden).

Setzt man nun, wie im Falle der Benzolderivate², für das Ringstrommodell zwei „Leiterschleifen“ (besetzt von je drei Elektronen) mit ihren Zentren ober- und unterhalb des Zentrums des Pyrrolringes an, wobei diese auf Grund der geometrischen Verhältnisse beim Pyrrol einen Radius von $1,20 \text{ \AA}$ ($1,39$ beim Benzol²) aufweisen, und variiert den Abstand dieser „Leiterschleifen“ von der Ringebene ($0,64 \text{ \AA}$ beim Benzol²), so kann man für die drei Methylgruppensignale (Stellungen 8, 9, 10 des Bornenrestes) die Verschiebungswerte errechnen, die diesen einzelnen „Leiterschleifen“-Abständen entsprechen. Da im vorliegenden Fall die Wahl der Bezugsverschiebungen unproblematisch ist

— die Lage der Methylsignale des Bornans bietet sich hierzu zwanglos an — ist der unmittelbare Vergleich der berechneten Verschiebungen mit den Verschiebungen der Modellverbindung **2** möglich. Wie die graphische Darstellung zeigt, erhält man für einen Abstand der „Leiterschleifen“ von der Ringebene von $0,8 \text{ \AA}$ optimale Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Verschiebungen (für die diesbezüglichen Rechnungen verwendete man Standardgeometrien⁹)*. Dies



dokumentiert in eindrucksvoller Weise, daß das Ringstrommodell für die Beschreibung der Verschiebungen auf Grund der magnetischen Anisotropie des Pyrrolringes anwendbar ist, sofern man die Änderung der geometrischen Verhältnisse beim Übergang vom Benzol zum Pyrrol berücksichtigt und den im Ringstrommodell verfügbaren freien Parameter mit Hilfe eines Experimentes anpaßt**.

* Es sei der interessante Umstand angedeutet, daß die Verminderung des Durchmessers der „Leiterschleifen“ durch das Pyrrol- σ -Gerüst zu einer solchen Vergrößerung ihrer Abstände zueinander führt, daß das Volumen des durch die „Leiterschleifen“ beschriebenen Zylinders konstant bleibt.

** Dies wird auch durch die Messung der Anisotropie der magnetischen Suszeptibilitäten des Pyrrols¹¹ nahegelegt: innerhalb der Ringebene ist sie nur geringfügig, senkrecht dazu zeigt sie Werte, die in der gleichen Größenordnung liegen wie beim Benzol. Eine Verschiebung der „Leiterschleifenzentren“ entlang der Pyrrol- C_2 -Achse (dies ist ja, wie oben ausgeführt, im Falle des Pyrrols der zweite freie Parameter des Ringstrom-

Die vorliegende Untersuchung zeigt jedenfalls, daß von einer Betrachtung aus dem Blickpunkt der Verschiebung von Protonenresonanzsignalen die magnetische Anisotropie des Pyrrols durch ein, dem Benzol analoges Ringstrommodell beschreibbar ist. Unter der Voraussetzung, daß geeignete Bezugsverschiebungen vorliegen, ist das Ringstrommodell für konformationsanalytische Abschätzungen geeignet.

Literatur

- ¹ Für einen Überblick über dieses Problem und die diesbezügliche Lit. siehe *A. Gossauer*, Die Chemie der Pyrrole, S. 93. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1974.
- ² *C. E. Johnson* und *F. A. Bovey*, *J. Chem. Phys.* **29**, 1012 (1958).
- ³ *J. S. Waugh* und *R. W. Fessenden*, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 846 (1957).
- ⁴ Siehe z. B.: *H. Nozaki*, *T. Koyama*, *T. Mori* und *R. Noyori*, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 2181; *H. H. Wasserman*, *D. D. Keith* und *J. Nadelson*, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 1264 (1969); *S. Fujita*, *T. Kawaguti* und *H. Nozaki*, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1119.
- ⁵ *H. Falk*, *K. Grubmayr*, *U. Herzig* und *O. Hofer*, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 559.
- ⁶ *R. L. Hinman* und *S. Theodoropoulos*, *J. Org. Chem.* **28**, 3052 (1963).
- ⁷ *P. Duden* und *W. Treff*, *Ann. Chem.* **313**, 25 (1900).
- ⁸ *M. R. Willcott III*, *R. E. Lenkinski* und *R. E. Davis*, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 1742 (1972); *R. E. Davis* und *M. R. Willcott III*, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 1744 (1972); für die Überlassung eines PDIGM-Programms danken wir Herrn Prof. Dr. *R. E. Davis* sehr herzlich.
- ⁹ Messung an Molekülmodellen: die im Schema angegebenen Fehlerbreiten für die Rechenergebnisse resultieren aus der Genauigkeit in bezug auf die geometrischen Verhältnisse bei **2**.
- ¹⁰ *O. Hofer*, *Topics in Stereochem.* **9** (1975), im Druck.
- ¹¹ *D. H. Sutter* und *W. H. Flygare*, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 6895 (1969).
- ¹² *S. Hirano*, *T. Hiyama*, *S. Fujita*, *T. Kawaguti*, *Y. Hayashi* und *H. Nozaki*, *Tetrahedron* **30**, 2633 (1974).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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

modells) führt zu einer Verschlechterung in der Übereinstimmung von Rechnung und Experiment. Die starke Verschiebung eines Methylenprotons in einem [7]-2,4-Pyrrolophan ($\delta = -1,74$ ppm)¹² weist ebenfalls in die Richtung des Ringstromeffektes, jedoch ist hier bestenfalls eine Schätzung möglich, da über die Geometrie der Kette keine genauen Daten zur Verfügung stehen.