

Isomerisierung und Ringinversion von Tribenzaspiro[5.5]undecaphanen

Gezielte Konformationsänderungen
an cyclischen Systemen, 8. Mitt.¹

Von

Hildegard Keller, Christine Krieger, Elisabeth Langer und Harald Lehner*

Organisch-Chemisches Institut, Universität Wien, Österreich

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 8. April 1976)

Isomerization and Ring Inversion of Tribenzaspiro[5.5]undecaphanes (Triple Layered [2.2]Metacyclophanes)

For the two possible ring inversions in tribenzaspiro[5.5]undecaphanes—corresponding to the isomerizations **7** → **9** and **9** → **7** resp.—no mutual influence is found. Thus the degenerate isomerizations (“topomerizations”) **7** → **7** and **9** → **9** can proceed *via* two consecutive (non-concerted) reversals. A ring inversion path similar to that for [2.2]metacyclophane (**1**) is postulated. The considerable ease of the isomerization of **9** as compared to **1** can be understood on the basis of thermodynamic arguments.

Moreover it is confirmed that the free enthalpy difference $\Delta G_{360} = 3.84$ kcal/mol of **7** and **9** at equilibrium originates almost entirely from the different stabilities of boat and chair shaped benzene rings.

These conclusions are drawn from a kinetic study of the thermal isomerization of **9** and equilibration experiments in comparison with the corresponding data of **1**. The activation parameters for the process **9** → **7** are: $\Delta G_{360}^{\text{A}\ddagger} = 26.52$ kcal/mole, $\Delta H_{\text{isom}}^{\text{A}\ddagger} = 25.35$ kcal/mole, $\Delta S_{\text{isom}}^{\text{A}\ddagger} = -3.28$ cal/deg · mole (isomerization) and $\Delta G_{360}^{\text{A}\ddagger} = 27.03$ kcal/mole, $\Delta H_{\text{inv}}^{\text{A}\ddagger} = 25.35$ kcal/mole, $\Delta S_{\text{inv}}^{\text{A}\ddagger} = -4.67$ cal/deg · mole (ring reversal); the corresponding data for the degenerate isomerizations of **7** and **9**—identical with those for the ring reversal in **7**—were deduced to be $\Delta G_{360}^{\text{B}\ddagger} = 30.87$ kcal/mole, $\Delta H_{\text{inv}}^{\text{B}\ddagger} = 27.50$ kcal/mole and $\Delta S_{\text{inv}}^{\text{B}\ddagger} = -9.5$ cal/deg · mole.

* Herrn Prof. H. Nowotny mit besten Wünschen zum 65. Geburtstag gewidmet.

1. Einleitung

In jüngster Zeit wurden Derivate des [2.2]Metacycophans (**1**) vielfach zum Studium verschiedenartiger Konformationsphänomene herangezogen²⁻⁵, wobei meist der Grundzustand des zentralen Zehnringsystems (siehe Abb. 1) — und zwar vor allem dessen aliphatische

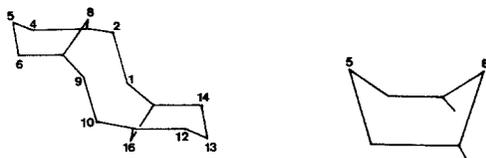


Abb. 1. Topologie von **1** (die Verzerrungen der Benzolringe sind stark überzeichnet)

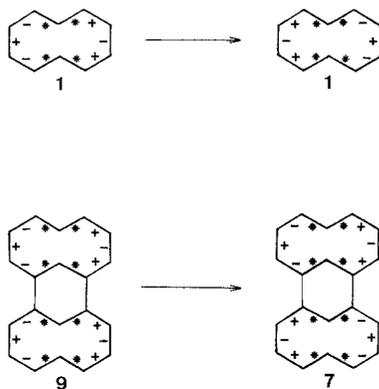


Abb. 2. Ringinversion (degenerierte Isomerisierung) von **1** und Isomerisierung **9** → **7**. Sterne bezeichnen die aromatischen Molekülteile, die Vorzeichen beziehen sich auf den Drehsinn der Torsionswinkel (vgl. ^{3, 19, 20})

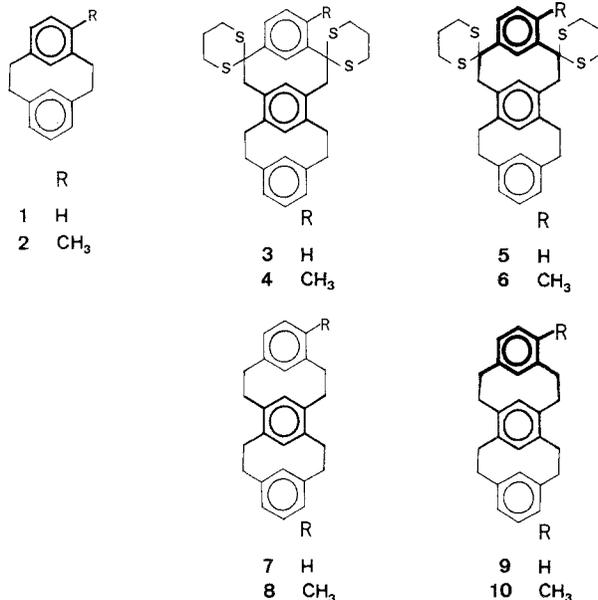
Molekülteile — Gegenstand der Betrachtungen war. Die aromatischen Ringe wurden dabei in erster Näherung als starr und eben angenommen, obwohl sie in einer Wannens-Konformation vorliegen, die formal durch Faltung entlang der Positionen 5 und 8, bzw. 13 und 16 entstanden ist².

Diese nicht planare Geometrie der Benzolringe in **1**⁶ muß jedoch ebenso wie ihre allfällige Änderung beim Auftreten von Konformationszuständen mit extrem kleinen C-8—C-16-Abständen in Rechnung gestellt werden. Energiereiche Species dieser Art hat man als Übergangszustände bei dynamischen Vorgängen zu erwarten, bei denen diese Positionen einander passieren; ihre Beteiligung sollte den Ablauf der-

artiger Prozesse entscheidend prägen. Beispiele dafür sind die Inversion von **1**, Racemisierung von **2**⁵ sowie die Isomerisierungen der Phane **7—10** (siehe Abb. 2).

Untersuchungen an **7** und **9** haben nun ergeben², daß in einem der Isomeren (**9**) der mittlere Benzolring die *Sessel*-Konformation einnimmt,

Schema 1



während bei **7** ebenso wie bei **1** alle aromatischen Ringe als *Wannen* vorliegen (siehe Abb. 1 und 3). Die sich daraus in Hinblick auf den Inversionspfad und dessen Energieprofil ergebenden Konsequenzen für die Spirophane **7—10** im Vergleich zu **1** sollten sich in den Aktivierungsparametern, die durch Kinetik der entsprechenden Isomerisierungsprozesse zugänglich sind, widerspiegeln.

Die wesentliche Voraussetzung für die daraus gezogenen Schlüsse ist die Kenntnis des Inversionsmechanismus. Bei **1** und **2** beinhaltet er die diskrete Änderung interner Molekülkoordinaten ohne sukzessives Öffnen und Schließen von Bindungen und ohne Beteiligung radikalischer und ionischer Zwischenstufen⁵. Eine entsprechende Klärung für **7—10** sollte gleichfalls vorgenommen werden. Darüber hinaus war aus der Kinetik zusammen mit Äquilibrierungsexperimenten und Force-field-Rechnungen eine Antwort auf die Frage zu erwarten, inwieweit die Energiedifferenz der Isomeren **7** und **9** die relative Stabilität

zweier konformerer Benzolringe (*Wanne/Sessel*) widerspiegelt. Diese Studien erforderten eine Analyse nicht-äquibrierter, thermisch labiler Isomerengemische. Dafür erwies sich die schnelle Hochdruckflüssigkeitschromatographie (LC)⁷ als Methode der Wahl.

2. Methodik

Die Isomerisierungen **9** → **7** und **10** → **8** wurden bei fünf Temperaturen in einem Decahydronaphthalin-Isomerengemisch (25% *cis*, 75% *trans*)

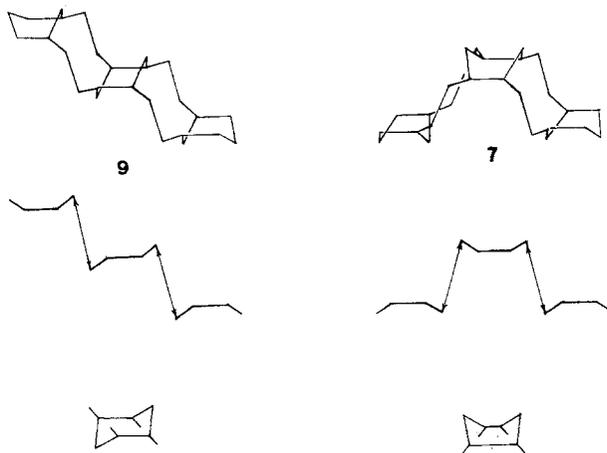
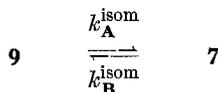


Abb. 3. Topologie von **9** und **7** sowie Konformation ihrer mittleren Benzolringe (die Verzerrungen der aromatischen Ringe sind stark überzeichnet)

durchgeführt, und die Temperaturkonstanz durch die Siedepunkte extern angewandter Lösungsmittelbäder sichergestellt.

Die Bestimmung der Isomenverhältnisse in Abhängigkeit von der Zeit t erfolgte mittels LC (s. exper. Teil) bei 20 °C. Zum Nachweis diente ein UV-Monitor (254 nm). Die Bandenintegration wurde unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Extinktionskoeffizienten der Isomeren (Eichkurven) vorgenommen.

Die Isomerisierungen von **9** und **10** zu **7** bzw. **8** gehorchen streng einem Zeitgesetz erster Ordnung. Für den Isomerisierungsprozeß



gilt

$$k_{\mathbf{A}}^{\text{isom}} = \frac{x_e}{a} \frac{1}{t} \ln \frac{x_e}{x_e - x} \quad (1)^8$$

(a = Anfangskonz. von **9**, x_e = Gleichgewichtskonz. von **7**, x = Konz. von **7** zur Zeit t).

Entsprechendes gilt auch für **10** → **8**.

Der Reaktionsverlauf wurde drei bis vier Halbwertszeiten lang beobachtet; in dieser Zeit erhielt man 20 Meßpunkte. x_e haben wir nach 20 Halbwertszeiten bestimmt. Daraus wurde k_A^{isom} mit Hilfe von (1) durch eine Linearregression⁹ ermittelt. Die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten k_B^{isom} der experimentell schwer zugänglichen Rückreaktionen erhält man aus k_A^{isom} und der Gleichgewichtskonstanten K bei der betreffenden Temperatur T . Die freien Aktivierungsenthalpien $\Delta G_{T \text{ isom}}^{\text{A}\ddagger}$ ergeben sich aus den Geschwindigkeitskonstanten k_A^{isom} nach

$$-\Delta G_{T \text{ isom}}^{\text{A}\ddagger} = 4,574 \cdot T \left(\log \frac{k_A^{\text{isom}}}{T} - 10,319 \right) \quad (2)^8$$

$\Delta H_{\text{isom}}^{\text{A}\ddagger}$ und $\Delta S_{\text{isom}}^{\text{A}\ddagger}$ erhält man aus der Temperaturabhängigkeit der entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten k_A^{isom} mit Hilfe der Gleichung

$$\log \frac{k_A^{\text{isom}}}{T} = -\frac{1}{T} \cdot \frac{\Delta H_{\text{isom}}^{\text{A}\ddagger}}{4,574} + \frac{\Delta S_{\text{isom}}^{\text{A}\ddagger}}{4,574} + 10,319 \quad (3)^8$$

deren Verlauf gleichfalls durch eine Linearregression ermittelt wurde.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Ursachen für die Energiedifferenzen der Grundzustände der Isomerenpaare 7/9 und 8/10.

Vor der Interpretation der Meßergebnisse, insbesondere der daraus erhaltenen Aktivierungsgrößen (die ja Differenzen verschiedener Energiezustände darstellen), ist eine Betrachtung der Grundzustände angebracht (siehe Tab. 1).

Tabelle 1. Isomerenpaare 9/7 bzw. 10/8 im Gleichgewicht bei 360 K: Mengenverhältnis, K und ΔG_{360} [kcal/Mol]. Die Gleichgewichtszusammensetzungen im Temperaturintervall $T = 322\text{--}373$ K sind innerhalb der Fehlergrenzen ($\pm 0,1\%$) konstant

Isomerenpaar	Verhältnis	K	$-\Delta G_{360}$
9/7	0,48/99,52	207,33	3,84 \pm 0,15
10/8	0,54/99,46	184,19	3,76 \pm 0,14

Auch bei Annahme ebener Benzolringe *müssen* die Energieinhalte von 7 und 9 prinzipiell verschieden sein: Dies ergibt sich formal daraus, daß 7 und 9 mit Spiro[5.5]undecan isokonformer³ sind. Die vom imaginären Spirozentrum ausgehenden Bindungen sind jedoch hier coplanar. Die vier äquienenergetischen (degenerierten) All-Sessel-Konformeren des

Spiro[5.5]undecans¹⁰ zerfallen dadurch in geometrisch und energetisch verschiedene Isomerenpaare von **7** und **9** (siehe Abb. 4). Ein Postulat bezüglich der in praxi auftretenden Energiedifferenzen auf Basis dieses Formalismus ist freilich weder möglich noch sinnvoll.

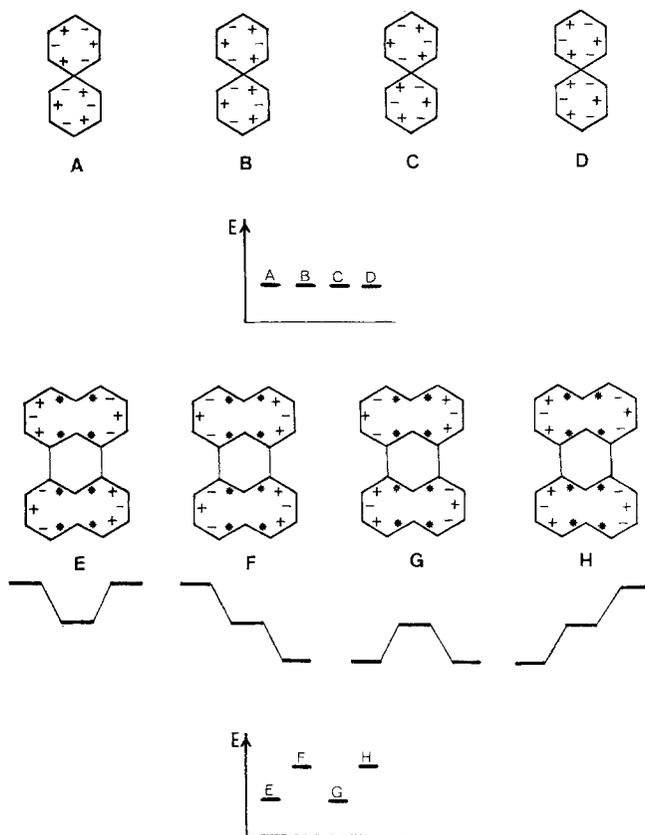


Abb. 4. All-Sessel Konformere des Spiro[5.5]undecans (A—D) bzw. des isokonformerem Tribenza-spirophans (E—H): Während A—D degenerierte Isomere darstellen¹⁰, ist diese Degeneration beim Isokonformerem teilweise aufgehoben

Für die gegenseitige Umwandlung äquienetrischer, degenerierter Konformerer — ein Vorgang, der sich häufig NMR-spektroskopisch beobachten läßt — ist kürzlich der Name *Topomerisierung* und für die ineinander übergehenden Species die Bezeichnung *Topomere* vorgeschlagen worden¹¹. Wir halten diese Bezeichnung für irreführend, da *Topomere* in Analogie zu *Konformere* (*Konformationsisomere*), *Stereomere* (*Stereoisomere*), *Rotamere* (*Rotationsisomere*), *Enantiomere* und *Diastereomere* konsequenterweise *topologische* Isomere darstellen sollten. Als *topologische* Isomere bezeichnet

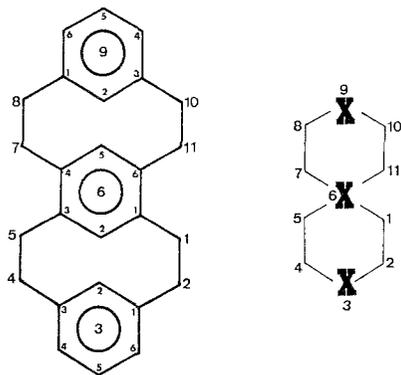
man jedoch Moleküle, die durch verschiedene mechanische Verknüpfung chemisch selbständiger Untereinheiten entstehen¹², wie z. B. Catenane und Rotaxane¹³.

Wir schließen uns daher einer älteren Bezeichnungsweise an, die die Umwandlung degenerierter Konformerer als *degenerierte Isomerisierung* bezeichnet (vgl. ¹¹).

Qualitativ läßt sich als Ursache für die gefundenen Enthalpiedifferenzen $\Delta G_{360} = 3,84$ kcal/Mol (7/9) und $\Delta G_{360} = 3,76$ kcal/Mol (8/10) die verminderte Stabilität der Sessel- gegenüber der Wannenkongformation des Benzolringes angeben (siehe Abb. 3 und Tab. 1, vgl. ²). Ob und inwieweit die beobachtete Differenz von der durch diesen Umstand bedingten abweicht, hängt von weiteren Faktoren ab: Größere Entropieunterschiede sind auf Grund der geringen *T*-Abhängigkeit der Gleichgewichte 7/9 und 8/10 auszuschließen ($|\Delta S| < 10$ Cl/Mol); auch die Symmetriezahlen (σ) für die Isomerenpaare sind gleich (7/9: $\sigma = 2$, 8/10: $\sigma = 1$).

Unter Berücksichtigung der Topologie von 7 und 9 (siehe Abb. 3) könnten zusätzliche Enthalpiedifferenzen nur von „Non-bonded interactions“ zwischen den Wasserstoffatomen an C-3² und C-9² in 7 gegenüber 9 herrühren (alle anderen liefern vernachlässigbar kleine Beiträge); dieser Abstand läßt sich zu $\approx 0,23$ nm abschätzen. Aus der bei Force-field Rechnungen gebräuchlichen *Hill*-Funktion¹⁴ ergibt sich daraus eine

Schema 2. *Stellungsbeziehung für die Spirophane 3—10 (vgl. ², ²¹)*



Erhöhung der Gesamtenergie von 7 und 8 gegenüber 9 und 10 von $\approx 0,7$ kcal^{14, 15}. Die Funktion ist jedoch in diesem Intervall gegenüber Distanzänderungen sehr empfindlich: Eine Erhöhung von *r* um 0,03 nm genügt, um diesen zusätzlichen Beitrag von 0,7 auf 0,0 kcal abzusenken. Moleküle wie 7 und 8 haben mannigfache Möglichkeiten, die H—H-

Distanz r um den kritischen Wert von 0,03 nm zu vergrößern und damit eine gegf. auftretende Spannung zu relaxieren.

Die Spannungsenergien der Spirophane 7–10 sind also mit Ausnahme des Energiebeitrags für die Konformation der mittleren Benzolringe praktisch gleich. Für 1, 7 und 9 kann daraus auch auf die nahezu identische Geometrie der [2.2]Metacyclophan-Einheiten geschlossen werden — ein Ergebnis, das auch mit $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen konsistent ist². Die ΔG_{360} -Werte der Isomerenpaare 7/9

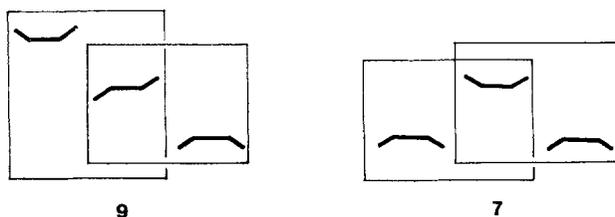


Abb. 5. Formale Zerlegung von 9 und 7 in je zwei Metacyclophan-Einheiten mit verschiedenen Konformationen der Benzolringe (9: Wanne — Sessel, 7: Wanne — Wanne)

(3,84 kcal/Mol) und 8/10 (3,76 kcal/Mol) spiegeln deshalb nahezu vollständig den verschiedenen Energieinhalt der Benzolringe (Sessel/Wanne) wider. Im Grundzustand dürfen daher die Spirophane 7 und 9 sowie 8 und 10 in zwei voneinander unabhängige [2.2]Metacyclophan-Einheiten zerlegt werden (siehe Abb. 5), die bei den Isomerenpaaren verschiedenen Energieinhalt haben. Eine entsprechende Zerlegung darf auch (wie im folgenden bewiesen werden soll) für den Übergangszustand erfolgen.

3.2. Mechanismus

Die Prozesse $9 \rightarrow 7$ und $10 \rightarrow 8$ (siehe Tab. 2 und 3) verlaufen streng nach der ersten Reaktionsordnung; H-Donor—Acceptormechanismen zwischen zwei Molekülen können deshalb ausgeschlossen werden. Bei Isomerisierungen in deuterierten Lösungsmitteln $[(\text{CD}_3)_2\text{CO}, \text{C}_6\text{D}_6]$ ist in 7 und 8 kein Einbau von Deuterium nachzuweisen (MS), was auch eine Beteiligung des Solvens ausschließt.

Dies ist deshalb wichtig, weil die Änderung der Hybridisierung an einem Benzyl-C-Atom (beim Übergang von 1 zum 1-Oxoderivat: $\text{sp}^3 \rightarrow \text{sp}^2$) die energetischen Verhältnisse in drastischer Weise ändert^{5, 16}. Änderungen gleicher Größenordnung wären auch beim Übergang von Cyclophanen zu den Cyclophanyl-Radikalen (mit Lokalisierung des Radikals in Benzyl-Stellung) zu erwarten.

Ringschlußmechanismen zwischen den intraanularen Positionen mit nachfolgender Öffnung der Bindungen scheiden wegen der extrem leichten Oxidierbarkeit derartiger Zwischenstufen zu Pyrenderivaten aus⁵: In keinem Falle ließen sich in den Isomerisierungsprodukten kondensierte Kohlenwasserstoffe nachweisen (GC, UV).

Tabelle 2. Geschwindigkeitskonstanten $k_{\mathbf{A}}^{\text{isom}}$ [sec⁻¹], Halbwertszeiten $\tau_{\mathbf{A}}^{\text{isom}}$ [min] und freie Aktivierungsenthalpien $\Delta G_{T\text{isom}}^{\mathbf{A}\ddagger}$ [kcal/Mol] bei der Temperatur T [K] für die Isomerisierung $\mathbf{9} \rightarrow \mathbf{7}$ sowie die entsprechenden Parameter der Ringinversion*

T	$k_{\mathbf{A}}^{\text{isom}}$	$\tau_{\mathbf{A}}^{\text{isom}}$	$\Delta G_{T\text{isom}}^{\mathbf{A}\ddagger}$	$k_{\mathbf{A}}^{\text{inv}}$	$\tau_{\mathbf{A}}^{\text{inv}}$	$\Delta G_{T\text{inv}}^{\mathbf{A}\ddagger}$
322,1	$8,047 \cdot 10^{-6}$	1436	26,40	$4,024 \cdot 10^{-6}$	2871	26,85
329,5	$1,951 \cdot 10^{-5}$	592	26,44	$0,976 \cdot 10^{-5}$	1184	26,90
341,4	$7,897 \cdot 10^{-5}$	146	26,47	$3,949 \cdot 10^{-5}$	293	26,94
353,5	$2,880 \cdot 10^{-4}$	40	26,53	$1,440 \cdot 10^{-4}$	80	27,01
360,0	$5,584 \cdot 10^{-4}$	21	26,52	$2,792 \cdot 10^{-4}$	41	27,03

* Die Korrelationskoeffizienten der nach (1) bestimmten Regressionsgeraden liegen zwischen 0,9999 und 0,9992. Die Standardabweichungen der $\Delta G_{T\text{isom}}^{\mathbf{A}\ddagger}$ -Werte betragen 0,003—0,008 kcal/Mol.

Tabelle 3. Geschwindigkeitskonstanten $k_{\mathbf{A}}^{\text{isom}}$ [sec⁻¹], Halbwertszeiten $\tau_{\mathbf{A}}^{\text{isom}}$ [min] und freie Aktivierungsenthalpien $\Delta G_{T\text{isom}}^{\mathbf{A}\ddagger}$ [kcal/Mol] bei der Temperatur T [K] für die Isomerisierung $\mathbf{10} \rightarrow \mathbf{8}$ sowie die entsprechenden Parameter der Ringinversion*

T	$k_{\mathbf{A}}^{\text{isom}}$	$\tau_{\mathbf{A}}^{\text{isom}}$	$\Delta G_{T\text{isom}}^{\mathbf{A}\ddagger}$	$k_{\mathbf{A}}^{\text{inv}}$	$\tau_{\mathbf{A}}^{\text{inv}}$	$\Delta G_{T\text{inv}}^{\mathbf{A}\ddagger}$
322,0	$1,282 \cdot 10^{-5}$	901	26,10	$6,410 \cdot 10^{-6}$	1802	26,54
330,1	$3,401 \cdot 10^{-5}$	340	26,13	$1,700 \cdot 10^{-5}$	680	26,59
341,3	$1,228 \cdot 10^{-4}$	94	26,17	$6,140 \cdot 10^{-5}$	188	26,64
353,1	$4,116 \cdot 10^{-4}$	28	26,25	$2,058 \cdot 10^{-4}$	56	26,73
360,0	$7,802 \cdot 10^{-4}$	15	26,29	$3,901 \cdot 10^{-4}$	30	26,78

* Die Korrelationskoeffizienten der nach (1) bestimmten Regressionsgeraden liegen zwischen 0,9999 und 0,9998. Die Standardabweichungen der $\Delta G_{T\text{isom}}^{\mathbf{A}\ddagger}$ -Werte betragen 0,004—0,01 kcal/Mol.

Die Isomerisierung bzw. Ringinversion in den Spirophanen $\mathbf{7}$ — $\mathbf{10}$ ist deshalb ebenso wie bei $\mathbf{1}$ und $\mathbf{2}$ ⁵ im Sinne einer schrittweisen Änderung von Bindungs- und Torsionswinkeln sowie Bindungslängen zu verstehen.

3.3. Isomerisierung und Ringinversion

Da der Ringinversionsprozeß bei **1** zu degenerierten Konformeren führt (siehe Abb. 6), und der Verlauf des Inversionspfades und Energieprofils symmetrisch ist, die Isomerisierungen **9** → **7** und **10** → **8** jedoch Umwandlungen von Verbindungen verschiedener Energieinhalte darstellen (siehe Abb. 4 und 7), ist ein unmittelbarer Vergleich nicht möglich.

In **7**—**10** können im Gegensatz zu **1** zwei Ringinversionen stattfinden,

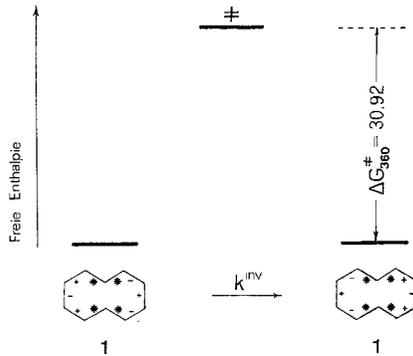


Abb. 6. Termschema für den Inversionsprozeß von **1**

die zu degenerierten Isomeren führen (**E** → **F** oder **H**; **F** → **E** oder **G**, siehe Abb. 4). Eine Reduzierung der Isomerisierungs- auf die entsprechenden Inversionsparameter erscheint zweckmäßig. Für die Isomerisierungen **9** → **7** und **10** → **8** gilt:

$$k_{\mathbf{A}}^{\text{isom}} = 2 k_{\mathbf{A}}^{\text{inv}} \quad (4)$$

daraus erhält man weiter

$$\Delta S_{\text{inv}}^{\mathbf{A}\ddagger} = \Delta S_{\text{isom}}^{\mathbf{A}\ddagger} - R \ln 2 \quad (5)$$

$$\Delta G_{\text{inv}}^{\mathbf{A}\ddagger} = \Delta G_{\text{isom}}^{\mathbf{A}\ddagger} + RT \ln 2 \quad (6)$$

und

$$\Delta H_{\text{inv}}^{\mathbf{A}\ddagger} = \Delta H_{\text{isom}}^{\mathbf{A}\ddagger} \quad (7)$$

Für **10** → **8** gelten Gl. (4)—(7) streng genommen nicht, da sich die beobachtete Isomerisierungsgeschwindigkeit hier aus zwei voneinander verschiedenen Inversionsparametern zusammensetzt. Wie die Ergebnisse zeigen, muß dies in praxi nicht berücksichtigt werden: Nach Tab. 2, 3 und 4 ergeben sich für die Prozesse **9** → **7** und **10** → **8** keine signifikanten Unterschiede der Aktivierungsgrößen.

Unter diesen Umständen ist die bei ⁵ durchgeführte Gleichsetzung der Inversionsgeschwindigkeiten 4-substituierter [2.2]Metacyclophane mit der von **1** berechtigt.

Tab. 2 und 3 enthalten die k_A^{isom} -Werte, die Halbwertszeiten (τ_A^{isom}) sowie die freien Aktivierungsenthalpien $\Delta G_T^{\text{A}\ddagger}$ für die verschiedenen Temperaturen T . Tab. 4 zeigt die Aktivierungsenthalpien und -entropien, $\Delta H_{\text{isom}}^{\text{A}\ddagger}$ bzw. $\Delta S_{\text{isom}}^{\text{A}\ddagger}$. Die Inversionsparameter wurden mit Hilfe von (4), (5), (6) und (7) berechnet.

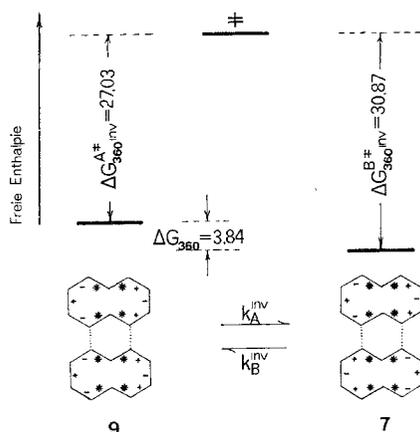


Abb. 7. Termschema für die bei den Isomerisierungen **9** → **7** und **7** → **9** stattfindenden Ringinversionen

Entsprechende Gleichungen lassen sich für die Rückreaktionen angeben, denen die mit dem Zeiger **B** versehenen Größen entsprechen. Sie sind wegen der ungünstigen Lage der Gleichgewichte (**7/9** und **8/10**) experimentell schwer zugänglich. $\Delta G_{\text{isom}}^{\text{B}\ddagger}$ und $\Delta G_{\text{inv}}^{\text{B}\ddagger}$ erhält man jedoch indirekt aus

$$\Delta G_{T \text{ isom}}^{\text{B}\ddagger} = \Delta G_T + \Delta G_{T \text{ isom}}^{\text{A}\ddagger} \quad (8)$$

bzw.

$$\Delta G_{T \text{ inv}}^{\text{B}\ddagger} = \Delta G_T + \Delta G_{T \text{ inv}}^{\text{A}\ddagger} \quad (9)$$

(siehe Abb. 7).

Die Aktivierungsparameter für die degenerierten Isomerisierungen **E** → **G** und **F** → **H** durch zwei aufeinanderfolgende Inversionen sind mit $\Delta G_{T \text{ inv}}^{\text{B}\ddagger}$, $\Delta H_{T \text{ inv}}^{\text{B}\ddagger}$ und $\Delta S_{T \text{ inv}}^{\text{B}\ddagger}$ ident.

Eine Beobachtung der degenerierten Isomerisierung durch dynamische NMR-Spektroskopie scheitert an den überaus hohen Koaleszenztemperaturen ($T_c > 435$ K). Sie wäre jedoch — wegen des praktisch unerheblichen Einflusses von Substituenten in Stellung 3^4 (s. o.) — mit Hilfe der Racemisierung optisch aktiver Derivate von **7** möglich.

Tabelle 4. Aktivierungsparameter $\Delta G_{360}^{\text{A}\ddagger}$ [kcal/Mol], $\Delta H_{\text{isom}}^{\text{A}\ddagger}$, $\Delta S_{\text{isom}}^{\text{A}\ddagger}$ [kcal/Mol] und $\Delta S_{\text{isom}}^{\text{A}\ddagger}$ [Cl/Mol] für die Isomerisierungen **9** \rightarrow **7** bzw. **10** \rightarrow **8**. Daneben die entsprechenden Parameter für die Inversion *

Prozeß	$\Delta G_{360}^{\text{A}\ddagger}$	$\Delta H_{\text{isom}}^{\text{A}\ddagger}$	$\Delta S_{\text{isom}}^{\text{A}\ddagger}$	$\Delta G_{360}^{\text{A}\ddagger}$ inv	$\Delta H_{\text{inv}}^{\text{A}\ddagger}$	$\Delta S_{\text{inv}}^{\text{A}\ddagger}$
9 \rightarrow 7	$26,52 \pm 0,004$	$25,35 \pm 0,17$	$-3,28 \pm 0,48$	$27,03 \pm 0,004$	$25,35 \pm 0,17$	$-4,67 \pm 0,48$
10 \rightarrow 8	$26,29 \pm 0,005$	$24,38 \pm 0,20$	$-5,30 \pm 0,58$	$26,78 \pm 0,005$	$24,38 \pm 0,20$	$-6,68 \pm 0,58$

* $\Delta H_{\text{isom}}^{\text{A}\ddagger}$ und $\Delta S_{\text{isom}}^{\text{A}\ddagger}$ wurden mit Hilfe einer Regressionsgeraden nach (3) bestimmt; die Korrelationskoeffizienten liegen zwischen 0,9999 und 1,0000.

Ein Vergleich der $\Delta G_{360 \text{ inv}}^{\text{B}\ddagger}$ -Werte mit der freien Aktivierungsenthalpie der Inversion von **1** ($\Delta G_{360 \text{ MCP}}^{\text{B}\ddagger} = 30,92$ kcal/Mol) zeigt für $7 \rightarrow 9$ ($\Delta G_{360 \text{ inv}}^{\text{B}\ddagger} = 30,87$ kcal/Mol) Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen: $\Delta \Delta G_{360} = 0,05 \pm 0,15$ kcal/Mol; bei $8 \rightarrow 10$ beträgt $\Delta \Delta G_{360}$ lediglich $0,38 \pm 0,14$ kcal/Mol (siehe Tab. 5). Da den beiden [2.2]Metacyclophan-Einheiten im Grundzustand die freie Enthalpie von **1** zugeordnet werden darf, berechtigt dieses Ergebnis auch zu einer entsprechenden Behandlung des Übergangszustandes. Das macht einen gleichartigen Ringinversionspfad bei den Prozessen $7 \rightarrow 9$, $8 \rightarrow 10$ und $1 \rightarrow 1$ wahrscheinlich.

Tabelle 5. *Freie Aktivierungsenthalpien* $\Delta G_{360 \text{ inv}}^{\text{A}\ddagger}$ [kcal/Mol] *und* $\Delta G_{360 \text{ inv}}^{\text{B}\ddagger}$ [kcal/Mol] *für die Ringinversionen von* **9** \rightarrow **7** (bzw. **10** \rightarrow **8**) *und* **7** \rightarrow **9** (bzw. **8** \rightarrow **10**) *sowie die Aktivierungsparameter für* **1** (MCP)⁵; *daneben* $\Delta \Delta G_{360}^{\ddagger} = \Delta G_{360 \text{ MCP}}^{\ddagger} - \Delta G_{360 \text{ inv}}^{\text{B}\ddagger}$

Prozeß	$\Delta G_{360 \text{ inv}}^{\text{A}\ddagger}$	ΔG_{360}	$\Delta G_{360 \text{ inv}}^{\text{B}\ddagger}$	$\Delta \Delta G_{360}^{\ddagger}$
9 \leftrightarrow 7	27,03	$3,84 \pm 0,15$	30,87	$0,05 \pm 0,15$
10 \leftrightarrow 8	26,78	$3,76 \pm 0,14$	30,54	$0,38 \pm 0,14$
1 \leftrightarrow 1	30,92	0	30,92	0

Isomerisierung und Racemisierung⁵ erfolgten im gleichen (unpolaren) Lösungsmittel (Decahydronaphthalin); ein Vergleich ist also zulässig. Auf Grund der geringen Polarität bzw. Polaritätsunterschiede der hier untersuchten Species kann auch die bevorzugte Solvatation eines Isomeren ausgeschlossen werden.

Hinsichtlich der diesen kontinuierlichen geometrischen Änderungen entsprechenden Energieprofile lassen sich keine Vergleiche anstellen, da nur die Energiedifferenz des Grund- und Übergangszustandes ermittelt werden kann.

Daraus folgt, daß auch die anderen Aktivierungsparameter $\Delta H_{\text{inv}}^{\text{B}\ddagger}$ bzw. $\Delta S_{\text{inv}}^{\text{B}\ddagger}$ der Prozesse $7 \rightarrow 9$ und $8 \rightarrow 10$ mit denen von **1** (27,50 kcal/Mol bzw. $-9,5$ Cl/Mol)⁵ übereinstimmen müssen. Die entsprechenden Isomerisierungsparameter ergeben sich dann aus den Gl. (4)–(9). Bezüglich der Inversion entsprechend den Übergängen $9 \rightarrow 7$ und $10 \rightarrow 8$ läßt sich aussagen, daß die Destabilisierung des Grundzustandes gegenüber **1** auf die Lage des Übergangszustandes keinen Einfluß besitzt. Im Lichte dieser Ergebnisse resultiert die relativ rasche Isomerisierung von **9** und **10** — verglichen mit der langsam verlaufenden Ringinversion von **1** — aus einer Anhebung des Grundzustandes sowie aus der statistisch bedingten Vergrößerung der Aktivierungsentropie um das Glied $R \ln 2$ (1,39 Cl/Mol).

Danken möchten wir Herrn Prof. Dr. *K. Schlögl* für die Förderung dieser Untersuchungen, Frau *H. Martinek*, Herrn *H. Bieler* für die Aufnahme der NMR-, Massenspektren und Elementaranalysen sowie dem Fonds zur Förderung der wiss. Forschung in Österreich (Projekt 1010).

Experimenteller Teil

Die Charakterisierung der dargestellten Verbindungen wurde mit folgenden Geräten ausgeführt: Varian A 60 ($^1\text{H-NMR}$), Varian MAT CH 7 (MS), Kofler-Heiztischmikroskop (Schmp.), CARY-15 (UV), UFC 1000/06 (Hupe und Busch) (LC); Säulen und Eluentia: für das Verbindungspaar **4/6**: 1 m SIL-X-II (Perkin-Elmer), 7% CH_2Cl_2 in Cyclohexan (0,7 ml/min, $p = 60 \text{ kp/cm}^2$); für die Paare **7/9** und **8/10**: 2 m SIL-X-II, Isooctan (0,3 ml/min, $p = 45 \text{ kp/cm}^2$); die Temperatur betrug 20°C . Die präparative Dünnschichtchromatographie (DC) erfolgte an Kieselgel HF₂₅₄ (Merck) in Benzol/Petroläther (PA, Siedebereich $40\text{--}70^\circ\text{C}$) = 1:2 (**3—6**) bzw. PÄ (**7—10**). Die Schmelzpunkte der Dithiane **4** und **6** sind — wegen der bei diesen Temperaturen erfolgenden Isomerisierungen, die auch von Zersetzung begleitet sind — unscharf. Die Darstellung von **7** und **9** erfolgte aus **3** und **5** nach². Die Zuordnung der Isomerenpaare **4/6** und **8/10** ergibt sich aus den typischen Kernresonanzabsorptionen der intraanularen aromatischen Protonen an C-9² (s. Tab. 6, vgl. ²).

Tabelle 6. *Chemische Verschiebungen (60 MHz, CDCl_3) des Protons an C-9² und der Protonen der Methylgruppe in den Tribenza-spirophanen 3—10*

	δ (ppm)							
	3*	4	5*	6	7*	8	9*	10
H an C-9 ²	5,63	5,75	4,29	4,39	5,04	5,09	4,40	4,43
CH ₃		2,92		2,93		2,46		2,48

* 100 MHz NMR-Spektren siehe Lit. ².

Bis[propylenthioacetal] der 3⁴-Methyl,2,4-dioxo,3-[1,3],6-[1,3,4,6],9-[1,3]tribenzaspiro[5.5]undecaphane (4 und 6)

Eine Suspension von 1,44 g (4,40 mMol) 4-Methylisophthalaldehydbis[propylenthioacetal]¹⁷ in 100 ml THF kühlte man auf -30°C und metallierte unter heftigem Rühren mit 4,40 ml (8,80 mMol) n-Butyllithium (2N-Lösung in n-Hexan). Nach 3 Stdn. wurde langsam (4 Stdn.) eine Lösung von 1,58 g (4,01 mMol) 4,6-Di(bromomethyl)[2.2]metacyclophan² in 50 ml THF zugesetzt. Man entfernte das Lösungsmittel im Vak. und extrahierte den Abdampfrückstand mit heißem Benzol. Dieser Auszug enthielt 30% **4** und 70% **6** (LC). Beim Einengen kristallisierten 400 mg reines **6** aus. Präp. DC der Mutterlauge lieferte weitere 110 mg **6** sowie 240 mg **4**. Gesamtausb. 750 mg (33% d. Th., bezogen auf eingesetztes Bromid).

4: Schmp. $226\text{--}235^\circ$ (aus Benzol—Hexan).

$\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{S}_4$ (560,86). Ber. S 22,86. Gef. S 23,00.

MS (*m/e*): 560 (33, Molekülion), 485 (10), 453 (7), 347 (10), 346 (6), 345 (6), 329 (6), 328 (8), 327 (24), 326 (29), 325 (100), 318 (6), 293 (7), 253 (7), 252 (13), 229 (8), 179 (6), 178 (13), 177 (8).

6: Schmp. 226—228° (aus Benzol).

$C_{33}H_{36}S_4$ (560,86). Ber. S 22,86. Gef. S 23,10.

MS (*m/e*): 560 (Molekülion), Fragmentierung wie bei 4.

3⁴-Methyl,3-[1,3],6^o-[1,3,4,6],9^u-[1,3]tribenzaspiro[5.5]undecaphan (8)

Die Entschwefelung von **4** erfolgte mit *Raney-Ni* in sied. *THF* (vgl. auch ², 4, 18). Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man aus 40 mg **4** 21,4 mg **8** (85% d. Th.).

Schmp. 209—211° (aus Äthanol), $C_{27}H_{28}$ (352,49).

MS (*m/e*): 352 (68, Molekülion), 351 (7), 337 (10), 324 (18), 323 (7), 309 (8), 296 (7), 248 (9), 247 (41), 234 (25), 233 (100), 232 (11), 220 (15), 219 (49), 218 (21), 217 (18), 216 (10), 215 (11), 206 (8), 205 (22), 204 (15), 203 (22), 202 (20), 192 (7), 191 (11), 190 (7), 189 (10), 184 (11) 183, (11), 182 (16).

3⁴-Methyl,3-[1,3],6^o-[1,3,4,6],9^o-[1,3]tribenzaspiro[5.5]undecaphan (10)

Die Entschwefelung von **6** wurde bei Raumtemp. (20°) durch portionsweise Zugaben kleiner Mengen *Raney-Ni* vorgenommen (vgl. ²). Aufarbeitung und Reinigung (*DC*) wie bei **8** (jedoch ohne Erhitzen), Ausb.: 100 mg **6** ergaben 49,0 mg **10** (78% d. Th.).

Schmp. 139—141°, $C_{27}H_{28}$ (352,49).

MS (*m/e*): 352 (Molekülion), Fragmentierung wie bei **8**.

Literatur

- ¹ 7. Mitt.: *H. Keller, E. Langer* und *H. Lehner*, *Mh. Chem.* **107**, 949 (1976).
- ² *H. Lehner*, *Mh. Chem.* **107**, 565 (1976).
- ³ *H. Lehner*, *Mh. Chem.* **105**, 895 (1974).
- ⁴ *Ch. Krieger, E. Langer* und *H. Lehner*, *Mh. Chem.* **107**, 19 (1976).
- ⁵ *C. Glotzmann, E. Langer, H. Lehner* und *K. Schlögl*, *Mh. Chem.* **105**, 907 (1974).
- ⁶ *C. J. Brown*, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3278.
- ⁷ *J. J. Kirkland* (Hrsg.), *Modern Practice of Liquid Chromatography*. Toronto: Wiley. 1971.
- ⁸ *J. K. Laidler*, *Reaktionskinetik*, 2 Bde. Mannheim: B. I. Wissenschaftsverlag. 1973.
- ⁹ *E. S. Swinbourne*, *Auswertung und Analyse kinetischer Messungen* (bearbeitet und übersetzt von *O. F. Olaj*). Weinheim: Verlag Chemie. 1975.
- ¹⁰ *D. Tavernier, M. Anteunis* und *N. Hosten*, *Tetrahedron Letters* **1973**, 75.
- ¹¹ *G. Binsch, E. L. Eliel* und *H. Kessler*, *Angew. Chem.* **83**, 618 (1971).
- ¹² *H. L. Frisch* und *E. Wassermann*, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 3789 (1961); vgl. auch: *E. L. Eliel*, *Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen*. Weinheim: Verlag Chemie. 1966.
- ¹³ *G. Schill*, *Catenanes, Rotaxanes and Knots* (Hrsg. *A. T. Blomquist*). New York-London: Academic Press. 1971.

- ¹⁴ *T. L. Hill*, *J. Chem. Phys.* **16**, 399 (1948).
¹⁵ *F. J. Koer*, *D. H. Faber* und *C. Altona*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **93**, 307 (1974).
¹⁶ *H. W. Gschwend*, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 8430 (1972).
¹⁷ *C. Glotzmann*, *E. Langer*, *H. Lehner* und *K. Schlögl*, *Mh. Chem.* **106**, 763 (1975).
¹⁸ *B. Kainradl*, *E. Langer*, *H. Lehner* und *K. Schlögl*, *Ann. Chem.* **766**, 16 (1972).
¹⁹ *W. Klyne* und *V. Prelog*, *Experientia* **16**, 521 (1960).
²⁰ *R. Bucourt*, in: *Topics in Stereochemistry* (*N. L. Allinger* und *E. L. Eliel*, Hrsg.), Bd. 8, S. 159, 1974.
²¹ *K. Hirayama*, *Tetrahedron Letters* **1972**, 2109.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. H. Lehner
Organisch-Chemisches Institut
Universität Wien
Währinger Straße 38
A-1090 Wien
Österreich