

KONFORMATION UND INNERE BEWEGLICHKEIT MITTLERER RINGE I

4.4.7.7-TETRAMETHYLCYCLOOCTIN

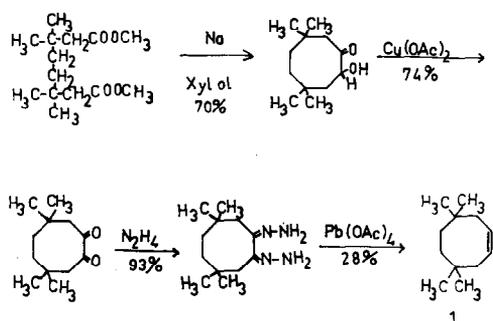
Adolf Krebs

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

(Received in Germany 23 July 1968; received in UK for publication 29 July 1968)

Die hohe Ringspannung des Cyclooctins <sup>1,2)</sup> (Hydrierwärme  $-\Delta H^{25^\circ C}$  69.1 kcal/Mol <sup>3)</sup>) sollte die innere Beweglichkeit des Achtringes, ähnlich wie beim trans-Cycloocten <sup>4)</sup>, im Vergleich zum Cyclooctan erheblich vermindern; um Aussagen über die bevorzugte Konformation und die innere Beweglichkeit zu machen, haben wir zunächst die Temperaturabhängigkeit der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren substituierter Cyclooctine untersucht.

Cyclooctin selbst ist wegen der komplizierten Kopplungsverhältnisse nicht für eine <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchung geeignet. Daher haben wir das 4.4.7.7-Tetramethylcyclooctin (1) auf folgendem Weg synthetisiert:



1 (Fp. 16°C) wurde durch Elementaranalyse, Massenspektrum, IR-Spektrum ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  2230  $\text{cm}^{-1}$ ) und Umsetzung mit Tetracyclon charakterisiert. Das 60 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 1 in CS<sub>2</sub> (s. Abb. 1) zeigt bei 35°C drei scharfe (Halbwertsbreite 1.0 Hz) Signale bei  $\tau = 9.01$  (12 H, CH<sub>3</sub>-Protonen),  $\tau = 8.56$  (4 H,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>-Protonen) und  $\tau = 8.18$  (4 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-Protonen). Bei tiefen Temperaturen treten die Methylgruppen als zwei Signale gleicher Intensität, die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methylengruppen als je ein AA'BB'-System auf, die sich teilweise überlappen

und dadurch unsymmetrisch erscheinen. Aus den Koaleszenztemperaturen  $T_c$  (60 MHz) =  $-56^\circ\text{C}$  bzw.  $T_c$  (220 MHz) =  $-30^\circ\text{C}$  und den Linienabständen der Methylsignale bei  $-80^\circ\text{C}$   $\Delta\nu$ (60 MHz) = 2.6 Hz bzw.  $\Delta\nu$ (220 MHz) = 9.5 Hz ergeben sich unter Verwendung der Näherungsmethode von Gutowsky und Holm<sup>5)</sup> freie Enthalpien der Aktivierung  $\Delta G_c^\ddagger$  ( $-56^\circ\text{C}$ ) =  $11.8 \pm 0.5$  kcal/Mol bzw.  $\Delta G_c^\ddagger$  ( $-30^\circ\text{C}$ )  $12.6 \pm 0.5$  kcal/Mol.

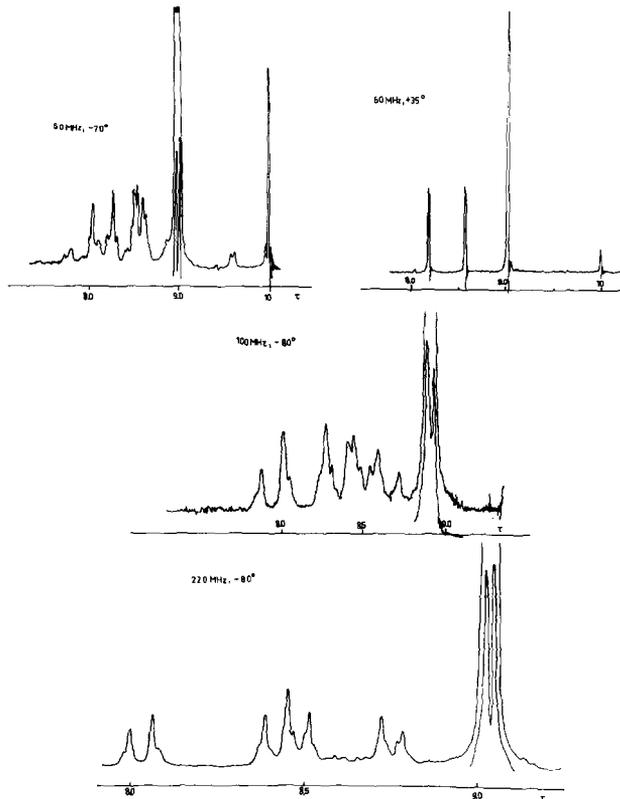


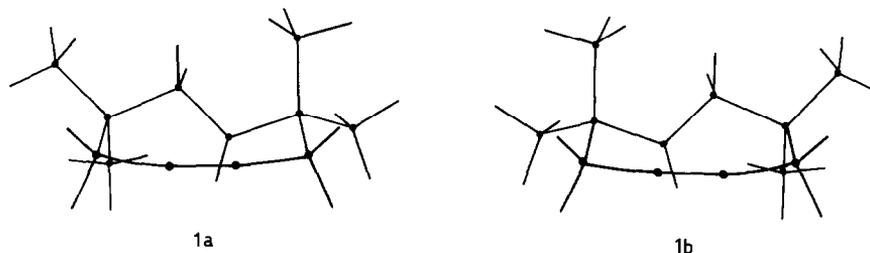
Abb. 1:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von 1 in  $\text{CS}_2$  bei verschiedenen Magnetfeldstärken und Temperaturen

Das AA'BB'-System der  $\alpha$ -Methylenprotonen läßt sich in erster Näherung als ein AB-System mit Linienabständen  $\Delta\nu$  (60 MHz) = 22.2 Hz bzw.  $\Delta\nu$  (220 MHz) = 84.7 Hz und einer geminalen Kopplungskonstanten  $J_{AB} = -13.9$  Hz auswerten, da die Beträge der Kopplungskonstanten für die Kopplungen zwischen den beiden

$\alpha$ -Methylengruppen über fünf Bindungen  $\ll |J_{AB}|$  sind. Mit den Koaleszenztemperaturen für das "AB"-System  $T_c$  (60 MHz) =  $-18^\circ\text{C}$  bzw.  $T_c$  (220 MHz) =  $0^\circ\text{C}$  ergibt sich analog  $\Delta G_c^\ddagger$  ( $-18^\circ\text{C}$ ) =  $12.6 \pm 0.5$  kcal/Mol bzw.  $\Delta G_c^\ddagger$  ( $0^\circ\text{C}$ ) =  $13.1 \pm 0.5$  kcal/Mol <sup>6)</sup>.

Diese Ergebnisse erlauben folgende Schlüsse:

1) Die Einführung einer Dreifachbindung in einen Achtring bewirkt eine wesentliche Versteifung des Ringsystems gegenüber Cyclooctan-Derivaten, an denen  $\Delta G_c^\ddagger$ -Werte von 7.5 ( $-110^\circ\text{C}$ ) und 4.9 ( $-160^\circ\text{C}$ ) kcal/Mol <sup>7)</sup> gemessen wurden; doch ist 1 konformativ viel beweglicher als trans-Cyclooctan ( $\Delta G^\ddagger$  ( $155.3^\circ\text{C}$ ) = 34.9 kcal/Mol <sup>4)</sup>). Eine Auftrennung von 1 in die optischen Antipoden 1a und 1b, wie sie durch Modellbetrachtungen nahegelegt wird, erscheint daher unmöglich. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, inwieweit die Ergebnisse an 1 auf Cyclooctin selbst übertragen werden können.



2) Die an 1 bestimmten  $\Delta G_c^\ddagger$ -Werte sind für die Methylgruppen und die  $\alpha$ -Methylengruppen etwa gleich groß. Dies legt nahe, daß ein und derselbe Vorgang die Mittelung der Chemischen Verschiebung der Protonen in den Methyl-,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methylengruppen bei höheren Temperaturen herbeiführt.

3) Die überraschend hohe innere Beweglichkeit von 1 wird in erster Linie durch die besonders leichte Deformierbarkeit der  $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$ -Winkel <sup>8)</sup> ermöglicht; für eine starke ( $\sim 15^\circ\text{C}$ ) Abweichung von der linearen Acetylen-Anordnung schon im Grundzustand von 1 sprechen die hohe Intensität der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung im IR-Spektrum und die Verschiebung der NMR-Signale der  $\alpha$ -Methylenprotonen um  $\Delta\tau \approx 0.3$  nach höherer Feldstärke im Vergleich zu Acetylenen mit linearer Anordnung der  $\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2$ -Gruppierung. Durch diese Abwinkelung gelangen die  $\alpha$ -Methylenprotonen offensichtlich stärker in den Abschirmungsbereich der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung <sup>9)</sup>; eine entsprechende Verschiebung der  $\beta$ -Methylenprotonen nach niedrigerer Feldstärke wurde dagegen bei 1, wie auch bei anderen Cycloalkinen <sup>10)</sup> nicht beobachtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Gewährung einer Sachbeihilfe gedankt. Den Herren Dr. W.Brügel, Badische Anilin- & Soda-Fabrik, AG, Ludwigshafen und Herrn Dr. H.G.Schmid, Institut für Elektrowerkstoffe der Fraunhofer-Gesellschaft, Freiburg i.Brsg. danke ich für die Aufnahme der 220 und 100 MHz-Spektren, den Herren H.Lichtenberger und N.Andritschky für gute präparative Mitarbeit.

#### Literatur

- 1) A.T.Blomquist und L.H.Liu, J.Amer.chem.Soc. 75,2153 (1953).
- 2) G.Wittig und A.Krebs, Chem.Ber. 94,3260 (1961); G.Wittig und H.L.Dorsch, Liebigs Ann.Chem. 711,46 (1968).
- 3) R.B.Turner, persönliche Mitteilung.
- 4) A.C.Cope, C.R.Ganellin, H.W.Johnson, Jr., T.V. van Auken und H.J.S. Winkler, J.Amer.chem.Soc. 85,3276 (1963); A.C.Cope und B.A.Pawson, *ibid.* 87,3649 (1965).
- 5) H.S.Gutowsky und C.H.Holm, J.chem.Physics 25,1228 (1956); siehe dazu auch A.Allerhand, H.S.Gutowsky, J.Jonas und R.A.Meinzer, J.Amer.chem.Soc. 88, 3185 (1966).
- 6) R.J.Kurland, M.B.Rubin und W.B.Wise, J.chem.Physics 40,2426 (1964); M.Oki, H.Iwamura und H.Hagakawa, Bull.chem.Soc.Japan 37,1865 (1964).
- 7) E.S.Glazer und J.D.Roberts, Vortrag auf dem "19<sup>th</sup> National Organic Symposium", Tempe, Arizona, USA, 1965.
- 8) J.L.Duncan, Spectrochim.Acta 20,1197 (1964); siehe dort auch frühere Arbeiten.
- 9) J.A.Pople, Proc.Roy.Soc. (London) A 239,541 (1957).
- 10) J.E.Nordlander, J.M.Hanish, J.E.Mollenshott und L.R.Sheeler, Abstracts 151<sup>st</sup> Meeting Amer.chem.Soc., Pittsburgh 1966, K 112.