

STERISCHE WECHSELWIRKUNGEN IM INNEREN CYCLISCHER VERBINDUNGEN, 12 ¹⁾:
 EIN VERGLEICH DER RAUMBEANSPRUCHUNG
 AROMATISCH GEBUNDENER HALOGENATOME UND METHYLGRUPPEN

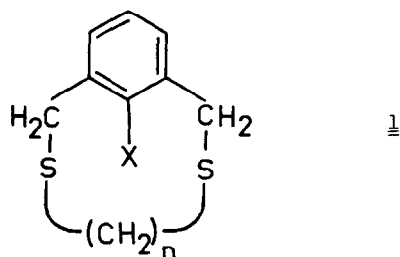
Fritz Vögtle

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

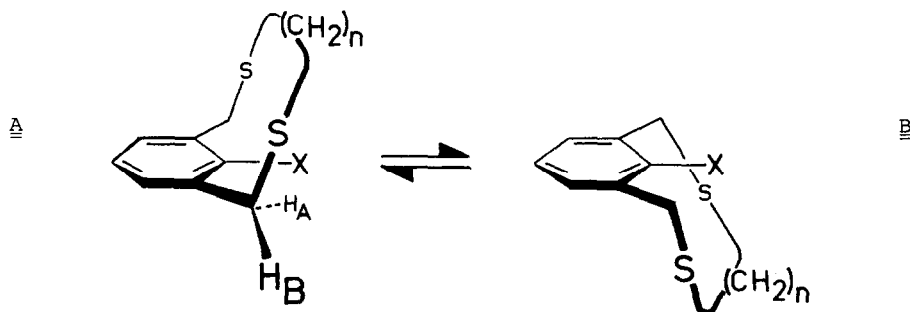
(Received in Germany 16 June 1969; received in UK for publication 8 July 1969)

Es ist seit langem bekannt, daß kovalent gebundene Chlor- und Bromatome sowie Methylgruppen sich in ihrem Raumbedarf nur wenig unterscheiden ²⁾. Nicht einmal qualitativ eindeutig geklärt scheint dagegen die Frage nach dem Verhältnis der Wirkungsradien der genannten Reste zu sein: in der Literatur finden sich recht widersprüchliche Angaben wie $\text{Br} > \text{CH}_3 > \text{Cl}$ und $\text{Br} > \text{Cl} > \text{CH}_3$ ²⁾ sowie $\text{CH}_3 > \text{Br} > \text{Cl}$ ³⁾.

Wir haben die Frage nach dem Verhältnis der Raumerfüllungen von aromatisch gebundenem Halogen und Methyl zu lösen versucht, indem wir für geeignete (2,n+3)-Dithia[n+4]metacyclophane 1 ^{4,6)} (n=7,8,9) aus der Temperaturabhängig-



keit der Benzylresonanzen die Energiebarriere (ΔG_C^\ddagger) des innermolekularen Vorgangs A \rightleftharpoons B bestimmen, in dessen Verlauf der intraannulare ⁸⁾ Substituent X (=CH₃, Cl, Br u.a.) durch das Innere des vielgliedrigen Rings hindurchtreten muß:



Zunächst wurde am Beispiel der Verbindungen 1 (n=2-6) mit X = H, F, Cl und Br gezeigt, daß bei gleichbleibender Ringgröße (konstantem n) die erhaltenen ΔG_C^\ddagger -Werte mit steigender Raumerfüllung von X zunehmen, ebenso wie eine Verkleinerung von n bei gleichbleibendem X die Barriere erhöht ^{9,10}). Diese Befunde, die die Voraussetzung für den beabsichtigten Größenvergleich Br/Cl/CH₃ darstellen, sind mit einer sterischen Wechselwirkung der intraanularen Gruppe X mit dem gesättigten, heteroatomhaltigen "Henkel" leicht zu erklären.

Aus der Tabelle, in der die ΔG_C^\ddagger -Werte für die unsubstituierten (X = H), für die Halogen- (X = F, Cl, Br) und die besonders interessierenden Methylverbindungen (X = CH₃) einiger geeigneter "Phane" ⁵⁾ zusammengestellt sind, geht eindeutig hervor, daß die Energiebarrieren für X = Br höher sind als für X = CH₃, für X = CH₃ höher als für X = Cl; daraus ist zu folgern, daß die Raumbeanspruchungen in der Reihenfolge Br > CH₃ > Cl abnehmen. Aromatisch gebundene Bromatome erweisen sich dabei, wie ein Vergleich der ΔG_C^\ddagger -Werte von 3c, d, e und 4c, d, e zeigt, als erheblich voluminöser als Methylgruppen und Chloratome.

Mit steigendem n nimmt die Differenz der ΔG_C^\ddagger -Werte zwischen Brom-, Methyl- und Chlorverbindungen (verständlicherweise) ab: Für das Ringsystem 3 sind ΔG_C^\ddagger (Br) - ΔG_C^\ddagger (CH₃) und ΔG_C^\ddagger (CH₃) - ΔG_C^\ddagger (Cl) noch recht ausgeprägt (5.9 und 1.2 kcal/Mol), bei 4 sind die Unterschiede schon weit geringer: 3.4 und 0.4 kcal/Mol ¹¹⁾.

In die Tabelle sind auch die Ringsysteme 5 und 6 aufgenommen, die gleichfalls im Hinblick auf einen Vergleich Br/CH₃/Cl dargestellt wurden. Leider konnte für 5d und 6d eine genaue ΔG_C^\ddagger -Bestimmung nicht durchgeführt werden, da die Shift-Differenz ($\Delta\nu$) zwischen den Benzylprotonen H_A und H_B (bei 60 MHz) nur wenige Hz beträgt. Bei dem Ringsystem 6 bewirkt außerdem schon ein Chlor-Substituent im Ringinnern (6c) eine völlige Blockierung des bei der Fluor-Verbindung 6b (ΔG_C^\ddagger = 18.1 kcal/Mol) noch ablaufenden innermolekularen Vorgangs, der dem Prozeß A \rightleftharpoons B analog sein dürfte ¹²⁾.

Mit der beschriebenen Methode sollen auch die Raumbeanspruchungen anderer Reste miteinander verglichen werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Unterstützung dieser Studie, Herrn L.Schunder und Fräulein R.Schäfer für ihre interessierte Mitarbeit.

Tabelle: $^1\text{H-NMR}$ -Daten für die Phane 2 - 6

Ringsystem	X	Verbindung ¹³⁾	Schmp. [°C]	Lösungsmittel	$\Delta\nu$ ¹⁴⁾ [Hz]	$ J_{AB} $ ¹⁴⁾ [Hz]	T [°C]	ΔG_c^\ddagger ¹⁵⁾ [kcal/Mol]
	H	<u>2a</u>	51-52	$\text{CDCl}_3/\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (20)	(14)	(14)	< -62	< 10.3
	F	<u>2b</u> $\alpha)$	49-50	$\text{CDCl}_3/\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (20)	(14)	(14)	< -50	< 10.9
	Cl	<u>2c</u>	83-84	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$	37.5	14	196	23.5
	CH_3	<u>2d</u>	93-95	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$	11.3	14	> 205	> 24.3 ¹⁶⁾
	Br	<u>2e</u>	75-76	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$	35.5	14	> 192	> 23.2
	H	<u>3a</u>	28-30	$\text{CDCl}_3/\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (20)	(14)	(14)	< -50	< 10.9
	F	<u>3b</u> $\beta)$	< 20	$\text{CDCl}_3/\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (20)	(14)	(14)	< -50	< 10.9
	Cl	<u>3c</u>	53-54	$\text{CDCl}_3/\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	40	14	40	15.4
	CH_3	<u>3d</u>	74-76	$\text{CDCl}_3/\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	22	14	60	16.6
	Br	<u>3e</u>	47-48	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$	45	14	178	22.5
	H	<u>4a</u>	≈ 25	$\text{CDCl}_3/\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (20)	(14)	(14)	< -50	< 10.9
	F	<u>4b</u> $\gamma)$	58-59	$\text{CDCl}_3/\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (20)	(14)	(14)	< -50	< 10.9
	Cl	<u>4c</u>	38-40	$\text{CDCl}_3/\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	36	14	-35	11.6
	CH_3	<u>4d</u>	36-38	$\text{CDCl}_3/\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (20)	(14)	(14)	-30	12.0
	Br	<u>4e</u>	28-30	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$	34	14	38	15.4
	H	<u>5a</u>	125-126	$\text{CDCl}_3/\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (20)	(17)	(17)	< -50	< 10.8
	F	<u>5b</u> $\delta)$	114-115	$\text{CDCl}_3/\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (20)	(17)	(17)	< -50	< 10.8
	Cl	<u>5c</u>	124-125	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$	33	17	120	19.4
	CH_3	<u>5d</u>	107-109	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$	-	-	-	s.Text
	Br	<u>5e</u>	141-142	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$	32	17	> 190	> 23.1
	H	<u>6a</u>	157-158	$\text{CCl}_4/\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (16)	(16)	(16)	< -50	< 10.9
	F	<u>6b</u> $\epsilon)$	172-173	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$	16;11	16;12	90	18.1 ¹⁷⁾
				$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	40	-	75	17.3 ¹⁸⁾
	Cl	<u>6c</u>	232-233	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$	22;14	10;16	> 190	> 23.2 ¹⁷⁾
				$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	48	-	> 190	> 23.2 ¹⁸⁾
			$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$	-	-	-	s.Text	
			$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	-	-	-		
Br	<u>6e</u>	225-226	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$	21;11	13;15	> 190	> 23.3 ¹⁷⁾	
			$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	50	-	> 190	> 23.1 ¹⁸⁾	

 $\alpha)$ 17-Fluor-2,10-dithia[11]metacyclophan. $\beta)$ 18-Fluor-2,11-dithia[12]metacyclophan. $\gamma)$ 19-Fluor-2,12-dithia[13]metacyclophan. $\delta)$ 9-Fluor-2,11-dithia[3.3.0]metacyclophan. $\epsilon)$ 9-Fluor-2,11-dithia[3.3]metapara-cyclophan.

Literaturverzeichnis und Anmerkungen:

- 1) 11.Mitteil.: F.Vögtle, Chem.Ber., im Druck.
- 2) Übersicht: R.L.Shriner, R.Adams und C.S.Marvel, in H.Gilman, Organic Chemistry, 1.Aufl., Bd.1, New York - London 1938, S.282,287.
- 3) H.A.Stuart, Molekülstruktur, 3.Aufl., Berlin-Heidelberg-New York 1967, S.95 (CH₃: 2.0 Å; Br: 1.95 Å; Cl: 1.8 Å); A.Bondi, J.phys.Chem. 68, 441 (1964) (CH₃: 2.0 Å; Br: 1.92 Å; Cl: 1.77 Å); vgl.auch A.Mannschreck u.H.Müsch, Tetrahedron Letters 1968, 3227.
- 4) Zur Nomenklatur der "Phane" ⁵⁾ vgl. B.H.Smith, Bridged Aromatic Compounds, New York - London 1964, S.8ff.
- 5) Die Bezeichnung "Phane" scheint uns als Oberbegriff und Sammelname für alle symmetrischen und unsymmetrischen (ortho-, meta- und para-) Cyclophane, Pyridinophane, Thiophenophane usw. beliebiger Ringgliederzahl sinnvoll und zweckmäßig zu sein; der Begriff Cyclophane eignet sich hierfür nicht, da nach Smith ⁴⁾ die Silbe "cyclo" das Vorhandensein wenigstens eines Benzol-Rings in der betreffenden Verbindung beinhaltet.
- 6) Der Vorteil dieses Ringtyps gegenüber den von A.Lüttringhaus in zahlreichen fundamentalen Abhandlungen ⁷⁾ beschriebenen Ansa-Verbindungen, bei denen sich die Heteroatome direkt am aromatischen Kern befinden, liegt neben der einfachen Darstellbarkeit aus zwei Komponenten und der leichten Variierbarkeit der intraannularen ⁸⁾ Substituenten X vor allem darin, daß die Benzylresonanzen klar getrennt von allen übrigen ¹H-NMR-Absorptionen erscheinen.
- 7) Übersicht: E.L.Eliel, Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, übersetzt von A.Lüttringhaus und R.Cruse, Weinheim/Bergstr. 1966, S.204, 238ff; s. auch ⁴⁾, S.76ff.
- 8) V.Prelog, W.Küng und T.Tomljenović, Helv.chim.Acta 45, 1352 (1962).
- 9) F.Vögtle, Chem.Ber. 102, 1784 (1969).
- 10) F.Vögtle, Tetrahedron 25 (1969), im Druck; Über die dabei auftretenden Gesetzmäßigkeiten wird an anderer Stelle ausführlich berichtet.
- 11) Auch für 1 (n = 10, X = Br) fanden wir noch temperaturabhängige Benzyl-Resonanzen: $\Delta G_C^\ddagger \approx 9.4$ kcal/Mol.
- 12) Der Befund, daß der aus der Koaleszenz der Paraphenylen-Protonen abgeleitete ΔG_C^\ddagger -Wert von 6b (17.3 kcal/Mol) niedriger gefunden wird als der aus der Temperaturabhängigkeit der CH₂-Protonen erhaltene (18.1 kcal/Mol), ist möglicherweise so zu deuten, daß die Energiebarriere für die Rotation des Paraphenylen-Rings um seine Achse niedriger liegt als die Schwelle für den durch A \rightleftharpoons B symbolisierten Umklappvorgang.
- 13) Für alle Verbindungen wurden zutreffende Elementaranalysen und Massenspektren erhalten. Die Ausbeuten der "Phane" 2 - 5 liegen zwischen 70 und 100%, die 2,11-Dithia[3.3]metaparacyclophane 6 entstehen in 10- bis 20-proz. Ausbeute.
- 14) Die in runde Klammern gesetzten Werte konnten nicht gemessen werden; sie wurden angenommen.
- 15) Genauigkeit der ΔG_C^\ddagger -Werte: ± 0.3 kcal/Mol.
- 16) Da die Benzylsignale von 2d sich bei 200° C zu verbreitern beginnen, dürfte $\Delta G_C^\ddagger \approx 25-26$ kcal/Mol betragen.
- 17) Diese Reihe bezieht sich auf die beiden Sorten von Benzylprotonen.
- 18) In dieser Reihe sind die Paraphenylen-Protonen ausgewertet.