

SYNTHESE UND NMR-SPEKTROSKOPISCHES VERHALTEN
VON CARBOMETHOXY- UND PHENYL [16] ANNULEN^[1].

G. Schröder und G. Kirsch

Institut für Organische Chemie der Universität (TH) Karlsruhe

J.F.M. Oth

Union Carbide European Research Associates, Brüssel

(Received in Germany 27th September 1969; received in UK for publication 1st October 1969)

Das dynamische Verhalten von [16] Annulen läßt sich NMR-spektroskopisch gut studieren^[2]. Beim un-substituierten [16] Annulen (1) sind schon bei ca. -50°C und 60 MHz alle 16 Protonen auf der NMR-Zeitskala gleich^[2]. Der von uns diskutierte Austauschmechanismus^[2] für die Protonenresonanzsignale fußt auf der Annahme der Verschiebung von π -Bindungen (Valenzisomerisierung, V) und einer ausgeprägten konformativen Beweglichkeit (K) von trans-Doppelbindungen um benachbarte Einfachbindungen. Bei diesem Torsionsvorgang weist ein Proton an einer trans-Doppelbindung nach innen und dann nach außen, das andere nach außen und dann nach innen in Bezug auf den C-Perimeter. Raumerfüllende Substituenten müssen folglich die konformative Beweglichkeit des Moleküls einengen, da ihnen der Weg in und durch das Ringinnere aus sterischen Gründen versperrt ist. Die verringerte Dynamik von monosubstituierten [16] Annulenen wird dann durch die temperaturabhängigen NMR-Spektren enthüllt.

Über den Einfluß der Nitro- und Acetoxygruppe auf das NMR-spektroskopisch erfaßbare dynamische Verhalten des [18] Annulens ist früher von anderer Seite berichtet worden^[3].

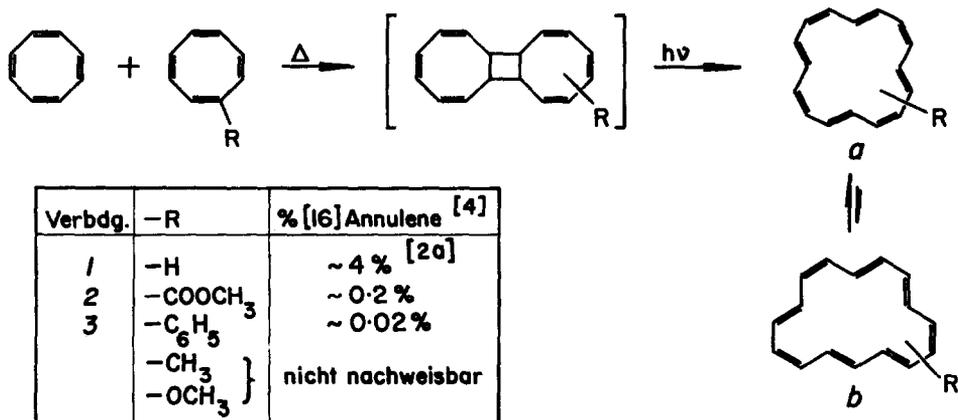
Synthese von Carbomethoxy- (2) und Phenyl [16] annulen (3)

Carbomethoxy- (2) und Phenyl [16] annulen (3) wurden analog [16] Annulen (1)^[2a] dargestellt.

30 g Cyclooctatetraen (COT) und 15 g Carbomethoxy-COT^[5] werden in einer Ampulle 85 Stdn. auf 100°C erhitzt. Man destilliert unumgesetztes Ausgangsmaterial bei ca. 0.1 mm ab und bestrahlt den Rückstand (ca. 15 g) 12 Stdn. in 400 ccm Äther bei -10°C mit einer Quecksilberhochdrucklampe (Philips HPK 125 W).

Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das zurückbleibende braunrote Öl^[6] in 12 Portionen an saurem Al_2O_3 (Woelm, Aktivitätsstufe 1) mit Äther/Pentan (80/20) bei 20°C chromatographiert (Staulänge 14 cm, Durchmesser 3 cm). 1 und 2 wandern als rote Zonen; 2 hat die größere Retentionszeit. Anschließend werden die überwiegend 2 enthaltenden Anteile nochmals an imprägniertem Kieselgel (20 % AgNO_3) mit Äther/Pentan (50/50) bei -5°C chromatographiert. Es lassen sich 60 mg (einmal aus Pentan) dunkelrotes, kristallines Carbomethoxy [16] annulen (2)^[8] isolieren; Fp 72°C ; UV-Spektrum in Äther: $\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$ ($\epsilon = 920$) und 295 nm ($\epsilon = 37000$).

Die Darstellung von 3 ist der von 2 in etwa analog. Man erhitzt 80 g COT und 69 g Phenyl-COT^[9] 85 Stdn. auf 100°C und arbeitet wie für 2 beschrieben weiter, wobei folgende Abweichungen zu beachten sind: Bei der ersten Chromatographie wird bas. Al₂O₃ (Aktivitätsstufe 1 und Pentan/Äther (70/30) verwendet. Die zweite Chromatographie erfolgt bei -5°C auch an bas. Al₂O₃ mit Pentan/Äther (50/50). Man erhält 24 mg (einmal aus Pentan) dunkelrotes, kristallines Phenyl [16]annulen (3)^[8]; Fp 72°C; UV-Spektrum in n-Hexan: $\lambda_{\max} = 440 \text{ nm}$ ($\epsilon = 1200$) und 295 nm ($\epsilon = 23000$).

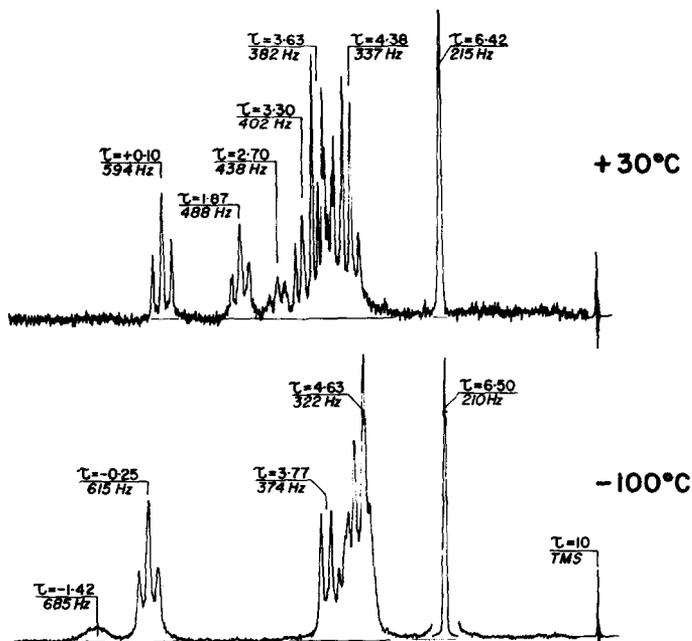


Weder Methyl-, noch Methoxy-COT lassen sich mit COT in nachweisbaren Mengen codimerisieren. Dieser experimentelle Befund läßt sich aus dem von uns vorgeschlagenen Mechanismus der Dimerisation des Cyclooctatetraens^[7b] nicht ohne weiteres herleiten. Es ist noch ungeklärt, warum COT selbst die relativ größte Dimerisationstendenz zeigt.

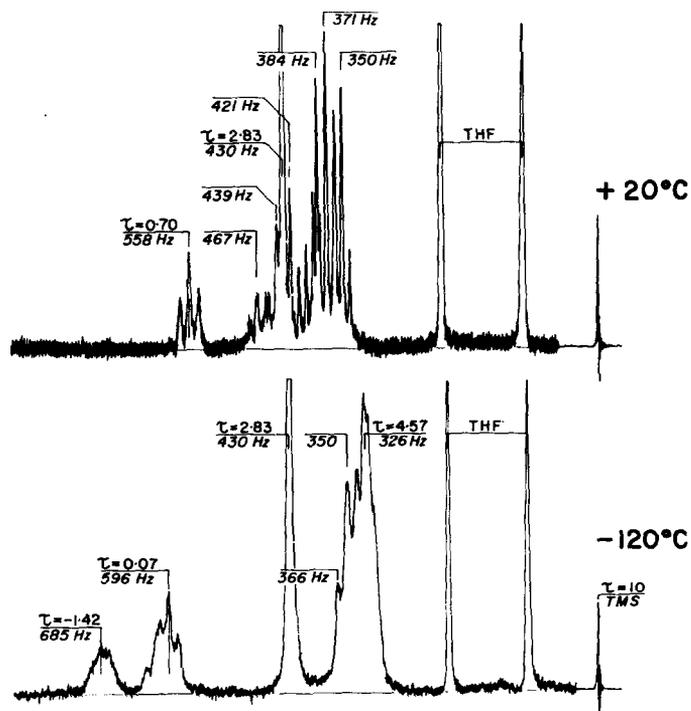
NMR-Spektroskopisches Verhalten von 2 und 3^[10].

Abbild. 1 und 2 geben die NMR-Spektren von 2 und 3 bei zwei verschiedenen Temperaturen wieder. Die Tieftemperaturspektren (bei -100°C bzw. bei -120°C) spiegeln die statischen, die Hochtemperaturspektren (bei +20°C) die dynamischen Verhältnisse dieser Verbindung wider. Die chemischen Verschiebungen sind den Abbild. 1 und 2 zu entnehmen.

Die statischen Verhältnisse bei 2 und 3 entsprechen denen von 1^[2], d.h. hier liegt ein eingefrorenes Gleichgewicht zwischen den beiden Konfigurationen a und b vor, wobei das Gleichgewicht relativ zu 1 durch den Substituenten auf die b-Seite verschoben wird (Gleichgewichtszusammensetzung für 1 bei -130°C: ca. 80% a, 20% b; für 2 bei -100°C: ca. 76% a, 24% b; für 3 bei -120°C: ca. 60% a, 40% b). Die Konfiguration a gibt sich durch das den vier nach innen weisenden Protonen zukommende Signal bei $\tau = -0.25$ bzw. $\tau = 0.07$, die Konfiguration b durch das den nach innen weisenden Protonen zukommende Signal bei $\tau = -1.42$ zu erkennen. In 1 erscheinen die entsprechenden Signale bei -130°C bei $\tau = -0.56$ und $\tau = -1.55$ ^{2b}.



Abbild. 1 ^1H - NMR - Spektren von 2 bei -100°C und $+30^\circ\text{C}$ (37 mg in 0.35 ml $\text{THF-d}_8/\text{CS}_2$ (80%/20% vol)). Die dem THF zukommenden Signale sind der besseren Übersichtlichkeit wegen hier fortgelassen.



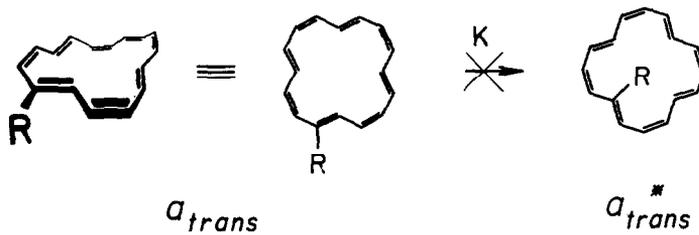
Abbild. 2 ^1H - NMR - Spektren von 3 bei -120°C und $+20^\circ\text{C}$ (24 mg in 0.35 ml THF-d_8).

Bei höheren Temperaturen erscheinen die 16 Protonen von 1 als Singulett bei $\tau = 3,3$ [2]. Die Spektren von 2 und 3 bei 30°C bzw. 20°C , die – wie vermutet worden war – eine verringerte Dynamik dieser Moleküle relativ zu 1 reflektieren, sind sehr komplex und in den Einzelheiten wohl kaum zu deuten.

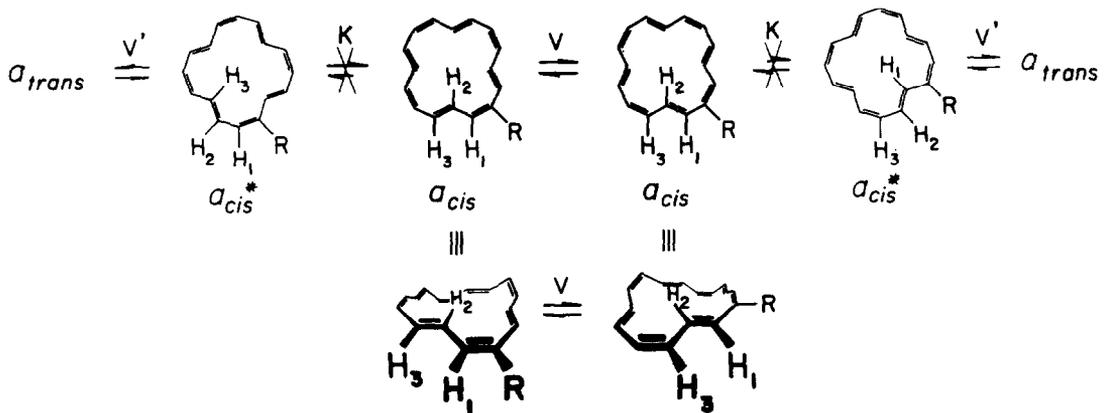
Wir entnehmen ihnen die folgenden Informationen:

A) Die der Konfiguration 2 α bzw. 3 α zukommenden Signale im Tieftemperaturspektrum bei $\tau = -0,25$ und $\tau = 0,07$ bleiben im angegebenen Temperaturintervall in etwa erhalten. Also gilt für 2 α und 3 α : Innere Protonen tauschen ihre Plätze nicht mit solchen an der Ringperipherie. Hierfür kommen zwei Erklärungen in Betracht:

α) Der Substituent sitzt bevorzugt an einer trans-Doppelbindung, a_{trans} : Dadurch werden automatisch die anderen drei trans-Doppelbindungen in ihrer konformativen Beweglichkeit (K) blockiert. Der Übergang $a_{trans} \xrightarrow{K} a_{trans}^*$ ist verboten.



β) Der Substituent hält bevorzugt eine Position an einer cis-Doppelbindung besetzt. Hier müssen wir zwischen zwei Konformeren unterscheiden, a_{cis} und a_{cis}^* [1].



Torsion der vier trans-Doppelbindungen führt von a_{cis} zu a_{cis}^* . Durch verringerte Konjugation des Substituenten mit dem planaren Butadiensystem und eine zusätzliche nicht-bindende 1,3-Wechselwirkung von R mit H wird a_{cis}^* relativ zu a_{cis} thermodynamisch instabiler. Das Gleichgewicht zwischen beiden Konformeren wird von a_{cis} beherrscht oder anders gesagt, ein eindeutiger Austausch der Resonanzsignale von inneren gegen äußere Protonen wird nicht sichtbar.

Unter der Annahme, daß die Valenzisomerisierung (V) $a_{cis} \xrightleftharpoons{V} a_{cis}^*$ selbst bei -120°C noch nicht eingefroren ist, läßt sich – im Gegensatz zur Möglichkeit α – das Triplet bei tiefem Feld [13] gut verstehen. Es geht auf eine Kopplung von inneren mit jeweils zwei benachbarten äußeren Protonen zurück. So werden durch V die mittleren Kopplungskonstanten \bar{J}_{H_1, H_2} und \bar{J}_{H_2, H_3} praktisch gleich. Wir vermögen nicht zu entscheiden, ob Erklärung α oder β bzw. eine Kombination beider zutreffend ist.

- B) In der Konfiguration 2 b bzw. 3 b gibt sich ein partieller Austausch von Protonenresonanzsignalen durch die in den Spektren von 30°C und 20°C nicht existierende Absorptionsbande für innere Protonen (sie erscheint bei -100°C bzw. -120°C bei $\tau = -1,42$ für 2 und 3) sowie durch neue Signale zwischen $\tau = 1,8$ bis $\tau = 3,6$ zu erkennen. Durch eine bestimmte Folge von konformativer Beweglichkeit und Bindungsverschiebung in b können alle inneren Protonen gegen äußere ausgetauscht werden, ohne dabei den Substituenten durch das Ringinnere hindurchschleusen zu müssen [14]. Hierfür werden mehrere Isomere mit vergleichbarem Energieinhalt gefordert.
- C) Da die a-Konfiguration im Hochtemperaturspektrum durch das Signal der inneren Protonen bei tiefem Feld noch nachweisbar bleibt (s. Punkt A) nicht aber die b-Konfiguration, muß geschlossen werden, daß ein schnelles NMR-spektroskopisch erfassbares Gleichgewicht zwischen a und b, so wie es für 1 nachgewiesen werden konnte [2 b], nicht vorliegt. Warum der Substituent in 2 und 3 die Umlagerung von a in b und vice versa verlangsamt, ist unklar.

Das dynamische Verhalten von monosubstituierten [16] Annulenen kann folgendermaßen zusammengefaßt werden:

- 1) Der Substituent verschiebt das Gleichgewicht zwischen a und b nach b. Offensichtlich zeigt b gegenüber a die größere Zahl an Konformeren; b wird somit durch die Entropie begünstigt.
- 2) In a ist ein eindeutiger Austausch von inneren gegen äußere Protonen nicht nachweisbar. Hier bieten sich zwei Erklärungen an: α) der Substituent sitzt an einer trans-Doppelbindung, a_{trans} ; β) der Substituent sitzt an einer cis-Doppelbindung an der Ecke einer planaren Butadieneinheit, $a_{cis} \rightleftharpoons a_{cis}^*$.
- 3) Währenddem für [16] Annulen selbst ein schnelles Gleichgewicht zwischen a und b vorliegt, wird die Geschwindigkeit für diesen mechanistisch noch unklaren Übergang durch den Carbomethoxy- und Phenylrest deutlich verlangsamt.

Der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir (G.S., G.K.) für großzügige Unterstützung unserer Untersuchungen.

- [1] VIII. Mitteilung über Annulene.
VII. Mitteilung: H. Röttele, W. Martin, J.F.M. Oth und G. Schröder,
Chem. Ber., im Druck.
- [2] a) G. Schröder und J.F.M. Oth, Tetrahedron Letters, **34**, 4083 (1966).
b) J.F.M. Oth und J.-M. Gilles, ibid., **60**, 6259 (1968).
- [3] I.C. Calder, P.J. Garratt, H.C. Longuet-Higgins, F. Sondheimer und R. Wolovsky,
J. Chem. Soc. (C) 1041 (1967).
- [4] 1: bezogen auf eingesetztes COT; 2 und 3: bezogen auf eingesetztes monosubstituiertes COT.
- [5] COT-Carbonsäure:
J.F.M. Oth, R. Merényi, Th. Martin und G. Schröder,
Tetrahedron Letters, **27**, 3087 (1966)
- Veresterung:
A.C. Cope, M. Burg und S.W. Fenton, J. Amer. chem. Soc., **74**, 173 (1952).
- [6] Enthält u.a. 1^[2a], Bullvalen, Dimere sowie Tetramere des COTs^[7].
- [7] a) G. Schröder, Chem. Ber., **97**, 3131 (1964).
b) G. Schröder und J.F.M. Oth, Angew. Chem., **79**, 458 (1967)
Angew. Chem. internat. Edit., **6**, 414 (1967).
- [8] Zufriedenstellende C,H-Analyse liegt vor; IR-Spektrum steht mit der Struktur im Einklang.
- [9] A.C. Cope und M.R. Kinter, J. Amer. chem. Soc., **73**, 3424 (1951).
- [10] Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian DP-60 Gerät und mit Tetramethylsilan (TMS) als innerem Standard aufgenommen.
- [11] a_{cis} und a_{cis}^{*} (gleiches gilt für a_{trans} und a_{trans}^{*}) existieren als Antipodenpaare unter der Voraussetzung dass 2a und 3a den gleichen räumlichen Bau aufweisen wie [16]Annulen im kristallinen Zustand^[12].
- [12] S.M. Johnson und I.C. Paul, J. Amer. chem. Soc., **90**, 6555 (1968).
- [13] Ausser im Spektrum bei -120°C von 3 ist dieses Triplet in allen anderen Spektren gut ausgeprägt.
- [14] s. dazu auch Austauschdiagramm in [2b].