

KONFORMATION UND INNERE BEWEGLICHKEIT MITTLERER RINGE II¹⁾

BENZOANNELLIERTE ACHTRING-ACETYLENE

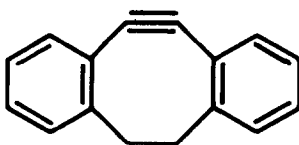
Adolf Krebs, Johannes Odenthal und Horst Kimling

Organisch-Chemisches Institut der Universität, 69 Heidelberg, BRD

(Received in Germany 8 October 1975; received in UK for publication 18 November 1975)

Der Einbau einer Dreifachbindung in einen Achtring bewirkt eine wesentliche Versteifung des Ringsystems gegenüber Cyclooctan-Derivaten¹⁾. Da Cyclooctin nur C_2 -Symmetrie besitzt²⁾, ist es chiral; doch ist, wie am 4,4,7,7-Tetramethylcyclooctin gezeigt wurde, die Barriere für den Racemisierungsprozeß- das Durchschwingen der C_5 - und C_6 -Methylengruppen durch den Ring- noch zu niedrig ($\Delta G_0^\ddagger = 12.6$ kcal/mol) für eine Antipodentrennung bei leicht zugänglichen Temperaturen¹⁾.

Auch 5,6-Didehydro-11,12-dihydrodibenzo[a,e]cycloocten (1)³⁾ hat nach Modellbetrachtungen C_2 -Symmetrie; hier aber sollte die zweifache Anellierung, wie z.B. auch bei Siebenring-Verbindungen beobachtet⁴⁾, zu einer drastischen Erhöhung der Racemisierungsbarriere führen. Diese Vermutung wird bereits durch das ¹H-NMR-Spektrum nahegelegt, das für die Methylenprotonen bei Raumtemperatur ein AA'BB'-System aufweist.



1



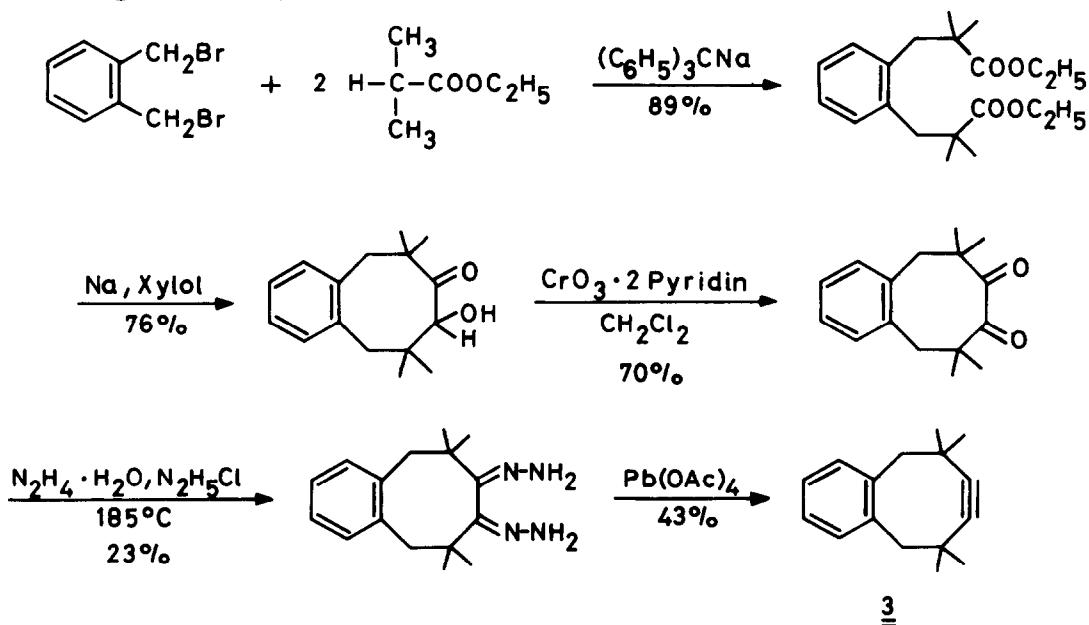
1a



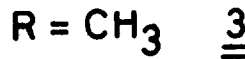
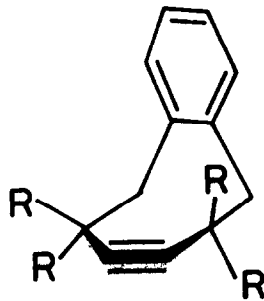
1b

Bei 128°C (60 MHz, C₆H₅CN) koalesziert diese Signalgruppe und geht bei noch höheren Temperaturen reversibel in ein scharfes Signal über. Hieraus kann man eine Inversionsbarriere von $\Delta G_o^\ddagger = 19.7 \pm 0.5$ kcal/mol abschätzen; daher erschien zumindest eine teilweise Racemattrennung von 1 bei tiefen Temperaturen möglich. Sie gelang durch Chromatographie von 1 an einer mit (-)-2-(2,4,5,7-Tetranitro-9-fluorenylidaminoxyp)propionsäure ("TAPA", "Newman-Reagenz") imprägnierten Kieselgelsäule bei -28°C mit Pentan als Laufmittel; die maximale spez. Drehung der untersuchten Fraktionen betrug $[\alpha]_{365}^{25} = +66^\circ$. Aus der Racemisierungskinetik bei +2°C wurde ein Wert für die Inversionsbarriere von $\Delta G_o^\ddagger = 19.4 \pm 0.5$ kcal/mol ermittelt, der in guter Übereinstimmung mit der aus den NMR-spektroskopischen Untersuchungen berechneten Barriere ist. Überträgt man die zur Bestimmung der absoluten Konfiguration von [2.2](2,6) Naphthalinophan-Enantiomeren verwendete Argumentation⁵⁾ analog auf 1, so ergibt sich für (+)-1 die Struktur 1a⁶⁾.

Auch die Anellierung eines Benzolrings bringt bereits eine Versteifung des Achtrings mit sich. Da sich das 5,6,9,10-Tetrahydro-7,8-didehydrobenzocycloocten (2) als eine bei Raumtemperatur instabile Substanz erwies⁷⁾, wurde das 6,6,9,9-Tetramethyl-5,6,9,10-tetrahydro-7,8-didehydrobenzocycloocten (3) auf folgendem Weg synthetisiert:



Die Struktur von 3 (Schmp. 30°C) wurde durch Elementaranalyse, Massenspektrum, IR-Spektrum ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 2225 cm^{-1}) und die Reaktion mit Phenylazid bewiesen; 3 ist im Gegensatz zu 2 eine thermisch stabile Verbindung⁸⁾. Das 60 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 3 (CCl_4 , $+20^{\circ}\text{C}$) zeigt neben den Signalen für die aromatischen Protonen zwei scharfe Signale bei $\delta = 1.04$ und 1.27 (insgesamt 12 H, CH_3) und ein AB-System bei $\delta = 2.48$ und 3.46 (insgesamt 8 H, CH_2 , $J_{\text{AB}} = 12.0$ Hz). Bei höherer Temperatur tritt Koaleszenz der Methylsignale und des AB-Systems ein. Aus dem Koaleszenzpunkt der Methylsignale bei $+46^{\circ}\text{C}$ und dem Linienabstand von 13.8 Hz bei 0°C läßt sich ein $\Delta G_{\ddagger} = 16.6\text{ kcal/mol}$ für den Vorgang berechnen, der die Mittelung der chemischen Verschiebung hervorruft.



Da in 3 nach Modellbetrachtungen die Ebene des Benzolrings fast senkrecht ($\angle \approx 100^{\circ}$) auf der durch die sechs aliphatischen Ring-C-Atome gebildeten Ebene steht und das Molekül C_s -Symmetrie besitzt, handelt es sich bei diesem Vorgang wahrscheinlich um ein Herunterklappen des Benzolrings.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

Literatur

- 1) 1. Mitteilung: A. Krebs, Tetrahedron Lett. 1968, 4511.
- 2) J. Haase und A. Krebs, Z.Naturforsch. 26a, 1190 (1971).
- 3) G. Seitz, L. Pohl und R. Pohlke, Angew.Chem. 81, 427 (1969); Angew.Chem. internat. Ed. 8, 447 (1969).
- 4) s. hierzu W. Tochtermann, Chimia 26, 565 (1972).
- 5) M. Haenel und H.A. Staab, Chem.Ber. 106, 2203 (1973).
- 6) 1a ist nach den Regeln für die axiale Chiralität als a $\underline{\underline{S}}$, für die planare aber als p $\underline{\underline{R}}$ zu bezeichnen. Erstere ist aus Prioritätsgründen vorzuziehen. (Vergl. R.S. Cahn, C.K. Ingold und V. Prelog, Angew.Chem. 78, 413 (1966).)
- 7) A. Krebs und H. Lichtenberger, unveröffentlichte Ergebnisse.
Auch 7,8,9,10-Tetrahydro-5,6-didehydrobenzocycloocten ist thermisch instabil: H. Meier, M. Layer und A. Zetzsche, Chemiker-Ztg. 98, 460 (1974).
- 8) Zum stabilisierenden Einfluß von geminalen Methylgruppen in den α -Positionen zur Dreifachbindung bei gespannten Cycloalkinen s. A. Krebs und H. Kimling, Liebigs Ann.Chem. 1974, 2074 und dort zitierte frühere Arbeiten.