

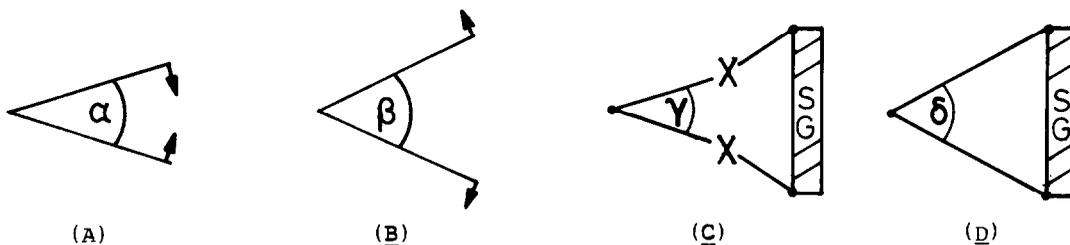
## UMGEKEHRTE RINGSPANNUNG - EINE METHODE ZUR SPREIZGRUPPEN-EINSCHIEBUNG

Von Fritz Vögge und Rainer Wingen

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,  
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn, BRD

(Received in Germany 22 February 1978; received in UK for publication 13 March 1978)

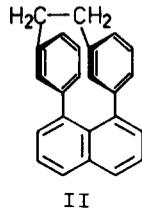
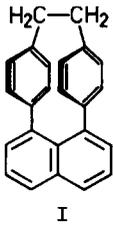
Während über Winkelspannungen des Typs A in Kleinringssystemen umfangreiches Erfahrungsmaterial vorliegt <sup>1)</sup>, ist über aufgespreizte Winkel (vgl. B) wenig bekannt: Obwohl etwas vergrößerte Bindungswinkel ( $115-120^\circ$ ) durch Röntgenstrukturanalyse im Cyclononylamin-hydrobromid und Cyclodecan-1,6-diamin-dihydrochlorid gefunden und als "large angle strain", d.h. Ausweichen der Transannular- und Pitzer-Spannung in vergrößerte Bindungswinkel interpretiert wurden <sup>2)</sup>, ist eine gezielte und abgestufte Aufweitung von Bindungswinkeln bisher offenbar nicht gelungen.



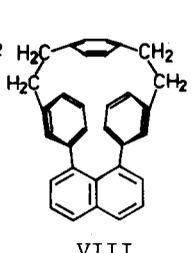
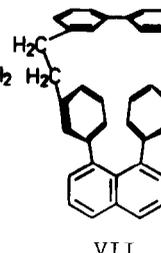
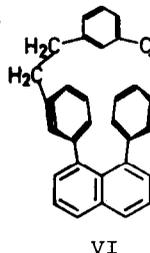
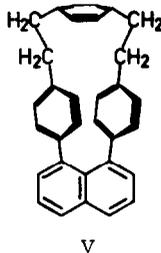
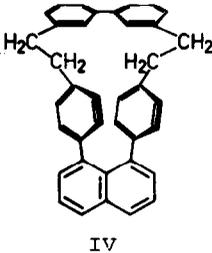
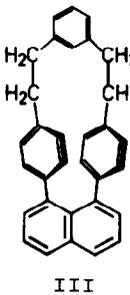
Wir beschreiben ein neues, allgemein anwendbares Konzept zur Synthese von Cyclohexanen mit starker inverser Ringspannung durch aufgeweitete Bindungswinkel: Die Winkelaufspreizung  $\gamma \rightarrow \delta$  erfolgt mit Hilfe von starren Distanz-(Spreiz-)Gruppen (SG in C,D); die endgültige inverse Ringspannung im Cyclohexan D wird durch geeignete Ringverengungsmethoden (-2X) aus einem zuvor ungespannten und daher problemlos herstellbaren Ausgangscyclohexan C erreicht.

Das 1,8-Diphenylnaphthalin-System, dessen Bindungswinkel in den 1- und 8-Positionen wir früher <sup>3)</sup> durch Anlegen einer kurzen Brücke in para-Stellung der Phenylkerne zusammengepreßt haben (vgl. I) <sup>4)</sup> - das analog in meta-Stellung verklammerte System II haben wir inzwischen zum Vergleich synthetisiert - diente uns dazu, die Bindungen in entgegengesetzter Richtung zu verbiegen,

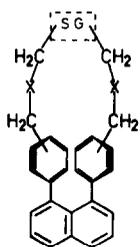
d.h. die para- bzw. meta-Phenylkerne in III-VIII mit meta- oder para-Xylylen bzw. Biphenyl-3,3'-dimethylen-



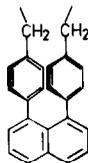
Einheiten als starren Spreizgruppen (SG) auseinanderzudrücken. Das Diphenylnaphthalin-Grundgerüst kann so, wie mit Streben, in vorwählbaren Distanzen "gespreizt" werden:



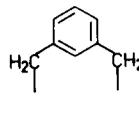
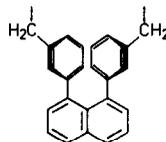
Zur Synthese des Cyclus III mit umgekehrter Ringspannung (zum Nachweis s.u.) cyclisierten wir beispielsweise zunächst das 4',4"-Bis(brommethyl)-1,8-diphenylnaphthalin mit Benzol-1,3-bis(methanthiol) zum kaum gespannten Cyclus IXa (s. Tabelle 1). Ringverengung des Sulfons IXb durch Sulfonpyrolyse<sup>5,6)</sup> führt unter Bindungswinkelaufweitung zum - wie aufgrund von Molekülmodellen angenommen werden muß - invers ringgespannten Cyclus III.



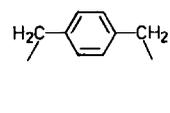
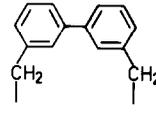
a: X=S  
b: X=SO<sub>2</sub>



Grundgerüst (GG)



Spreizgruppe (SG)



Analog werden die winkelgespreizten Ringsysteme IV-VII erhalten. Das analoge Bis-Sulfid XIVa (Grundgerüst m; Spreizgruppe γ) scheint selbst schon so sterisch ungünstig zu sein, daß die Cyclisierung mit nur geringer Ausbeute gelang (Nachweis massenspektrometrisch).

<sup>1</sup>H-NMR- und UV-Spektren zeigen die Konsequenzen der Einführung von Spreizgruppen (Tab.1 und Abb.1): Die beim Übergang von den verklammerten über die acyclischen zu den gespreizten Systemen in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren auftretende

Tiefelfdverschiebung der Phenylen-Signale steht insofern mit einer Abstandsvergrößerung der Phenylenringe im Einklang, als diese sich dabei jeweils aus dem beiderseitigen Anisotropiebereich entfernen.

Die UV-Spektren der neuen Cyclen III-VII zeigen deutliche bathochrome Verschiebungen des langwelligen Absorptionsmaximums im Vergleich zu den acyclischen Systemen XV und XVI. Auffallend ist die mit - aus Molekülmodellen abzuleitender - zunehmender Spreizung zunehmende Rotverschiebung.

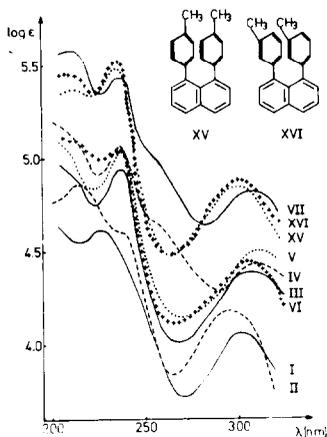


Abb.1. UV-Spektren der Verbindungen I-VII und der Vergleichssubstanzen XV und XVI (sukzessive um 0.1 Ordinateneneinheit verschoben)

Beide spektroskopischen Methoden führen zu dem Schluß, daß mit der Inkorporierung von Spreizgruppen die vorgeplanten stereochemischen Änderungen auftreten.

Bei peri-Diarylnaphthalinen als Grundgerüst sind prinzipiell zwei Möglichkeiten der Auswirkung des Spreizens der Winkel in den 1- und 8-Positionen des Naphthalinkerns zu unterscheiden:

- a) Orientierung der beiden Phenylenringe annähernd orthogonal zum Naphthalinkern bei etwas vergrößertem Abstand; b)
- gleichsinniges Herausdrehen der Pheny-

lenringe aus der orthogonalen Orientierung. Röntgenstrukturanalysen sollen zeigen, welche detaillierten stereochemischen Konsequenzen der Spreizung im Einzelfall zu beobachten sind.

Mit dem Konzept der Spreizgruppen-Einschiebung ist die Möglichkeit des Studiums isolierter Winkelspannungen gegeben, da bei Bindungswinkelaufweitung im Gegensatz zur Winkelverkleinerung kaum sterische Gruppenhäufung auftritt.

Bei zahlreichen weiteren mehr oder minder starren Ringsystemen stellt sich durch den Einbau der einen bestimmten Abstand erzwingenden Spreizgruppen die Frage nach der resultierenden Molekülsymmetrie: Es erscheint möglich, aus achiralen Grundgerüsten gezielt neuartige chirale (helikale) Kohlenwasserstoffgerüste zu synthetisieren. Untersuchungen mit diesen Zielen sind im Gange.

Tabelle 1. Synthetisierte verklammerte und gespreizte Cyclen <sup>a)</sup>

Nr.	GG	SG	Schmp. (°C)	<sup>1</sup> H-NMR <sup>b)</sup> (90 MHz)			<sup>13</sup> C-NMR <sup>b)</sup> (22.63 MHz)	UV <sup>c)</sup> $\lambda_{\max}$ [nm]	log $\epsilon$
				$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{H}_i$			
I <sup>3)</sup>	<u>p</u>	-	245-246	3.07 (s)	6.51 (AA'BB')	-	-	301	4.06
II	<u>m</u>	-	145-146	3.07 (AA'BB')	6.44-6.84(m)	-	34.925	297	4.09
III	<u>p</u>	<u>q</u>	185-186	2.94 (AA'BB')	6.84 (AA'BB')	6.27(m)	35.313 34.568	307.5	4.19
IV	<u>p</u>	<u>ß</u>	269-271	3.14 (s)	6.92 (AA'BB')	-	32.465 31.979	310	4.14
V	<u>p</u>	<u>γ</u>	243-245	2.98 (AA'BB')	6.84 (AA'BB')	-	34.795 32.918	311.5	4.10
VI	<u>m</u>	<u>q</u>	Öl	2.86 (AA'BB')	6.77-7.09(m)	6.58(m)	34.407 33.144	306	3.95
VII	<u>m</u>	<u>ß</u>	272-273	2.32-3.27 (m)	6.69-7.09(m)	5.94(m)	38.744 6.43(m) 37.741	307	4.24
IXa	<u>p</u>	<u>q</u>	185-195	3.39(s), 3.58(s)	7.08 (s)	6.08(m)	-	307	4.17
Xa	<u>p</u>	<u>ß</u>	231-241	3.68(s), 3.93(s)	6.86 (s)	-	-	304	4.19
XIa	<u>p</u>	<u>γ</u>	235-240	3.09(s), 3.84(s)	6.76 (s)	-	-	303	4.10
XIIa	<u>m</u>	<u>q</u>	235-237	3.34(s), 3.76(s)	6.72-6.81(m)	-	-	304	4.13
XIIIa	<u>m</u>	<u>ß</u>	116-118	3.44(AB), 3.80(s)	6.87 (m)	6.46(m)	-	312	4.15
XV <sup>3,8)</sup>	<u>p</u>	-	179-179.5	2.20(s)	6.67 (AA'BB')	-	-	299	4.16
XVI	<u>m</u>	-	71- 72	2.11 (s) <sup>d)</sup>	6.56-7.11(m) <sup>d)</sup>	-	21.136	301	4.09

<sup>a)</sup> Von allen Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen und/oder hochaufgelöste Massenspektren erhalten. <sup>b)</sup>  $\delta$ -Werte, ppm,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int.}}$ . <sup>c)</sup> I-VII, XV und XVI in Cyclohexan, IXa-XIIIa in  $\text{CHCl}_3$ . <sup>d)</sup> bei 42°C; Koaleszenz bei 29°C; bei 0°C: 1.99(s), 2.14(s), 6.47-7.17(m).

## Literaturverzeichnis und Anmerkungen:

- 1) Übersicht: *W.J. Le Noble*: "Highlights of Organic Chemistry", Marcel Dekker, New York, 1974.
- 2) a) Übersicht: *C.J. March*: "Advanced Organic Chemistry - Reactions, Mechanisms and Structures", McGraw Hill, New York, 1977; b) vgl. *R.F. Bryan* und *J.D. Dunitz*, *Helv.Chim.Acta* **43**, 1 (1960), sowie *J.D. Dunitz* und *K.Venkatesan*, *Helv.Chim.Acta* **44**, 2033 (1961).
- 3) *W.Bieber* und *F.Vögtle*, *Angew.Chem.* **89**, 199 (1977); *Angew.Chem., Int.Ed.Engl.* **16**, 175 (1977).
- 4) Röntgenstrukturanalysen von I und II sind im Gange, wofür wir Herrn *Prof.Dr.H.Irmgartinger*, Heidelberg, sehr danken.
- 5) *F.Vögtle* und *L.Rossa*, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3577; *L.Rossa* und *F.Vögtle*, *J.Chem.Res.* **1**, 264(1977), dort Literaturhinweise.
- 6) Andere Desulfurisierungsmethoden <sup>7)</sup> mögen in gleicher Weise eingesetzt werden; das jeweils erreichbare Ausmaß der Spreizwirkung bleibt künftigen Untersuchungen vorbehalten.
- 7) a) *B.M.Trost* und *L.S.Melvin* in "Sulfur Ylides", *Organic Chemistry Vol. 31*, Academic Press, New York, 1975; b) zur Desulfurisierung via Sulfidthermolyse vgl. *W.Bieber*, *E.Hammerschmidt* und *F.Vögtle*, *Chem.Ber.* **111** (1978), im Druck.
- 8) *R.L.Clough*, *P.Mison* und *J.D.Roberts*, *J.Org.Chem.* **41**, 2252 (1976).