

DIE KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR VON [6]PARACYCLOPHAN-8,9-DICARBONSÄUREDIMETHYLESTER<sup>1)</sup>

Claus Krieger

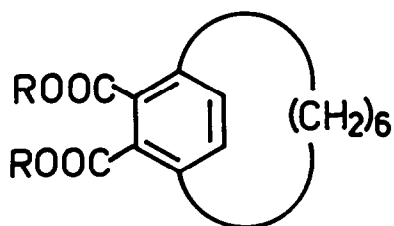
Abteilung Organische Chemie, Max-Planck-Institut für  
 medizinische Forschung, D-6900 Heidelberg, Germany

Jörg Liebe und Werner Tochtermann<sup>+</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität, D-2300 Kiel, Germany

**Abstract:** The structure of the title compound 1b was determined by X-ray crystallography: The para carbon atoms C-7 and C-10 are lifted out of the plane of the other four benzene carbons by 19.4 and 19.5°.

In vorangegangenen Mitteilungen haben wir über die Synthese und Eigenschaften des kristallinen [6]Paracyclophan-8,9-dicarbonyldiethylesters 1a berichtet<sup>1-2)</sup>. Die kürzlich beschriebene<sup>3)</sup> Herstellung der gleichfalls kristallinen [6]Paracyclophan-8-carbonsäure auf einem anderen Syntheseweg veranlaßt uns, das Ergebnis der inzwischen durchgeführten Röntgenstrukturanalyse der Titelverbindung 1b mitzuteilen. Diese Strukturdaten waren von Interesse, da bereits 1974<sup>4)</sup> und 1978<sup>5)</sup> Rechnungen zur Vorzugskonformation von [6]Paracyclophan durchgeführt wurden; insbesondere sollte geklärt werden, welche Deformation des Benzolringes hier im Vergleich zum homologen [7]Paracyclophan-system<sup>6)</sup> vorliegt<sup>7)</sup>.



1a: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; 1b: R = CH<sub>3</sub>

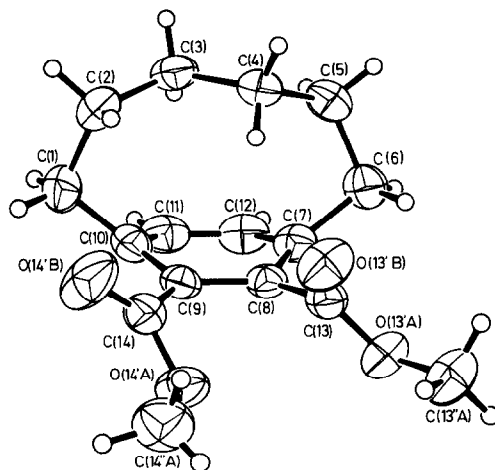


Abb. 1 ORTEP-Darstellung von 1b

Zur Gewinnung von 1b wurde zunächst 3,6-Hexano-oxepin-4,5-dicarbonsäure-diethylester<sup>8)</sup> durch zweistündiges Erhitzen mit Natriummethylat/Methanol umgeestert, an den öligen Dimethylester in Analogie zur 1a-Synthese<sup>2)</sup> Brom in Dichlormethan addiert<sup>9,10)</sup> und anschließend die Brom- und Sauerstoffeliminierung zu 1b mit Mc-Murry's Reagenz<sup>2)</sup> erreicht. Die Ausbeute an dem bei 53-54°C schmelzenden 1b betrug im letzten Schritt 57% [<sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub> (34°C):  $\delta = -0.7 - 4.6$  (m, sehr breit, 12H, 6CH<sub>2</sub>), 3.87 (s, 6H, 2 OCH<sub>3</sub>), 7.37 (s, 2H, Aromaten-H)]. Geeignete Einkristalle (monokline Nadeln, Raumgruppe P2<sub>1</sub>) wurden durch langsames Kristallisieren aus Dichlormethan/n-Pentan bei 0°C erhalten. Folgende Zellkonstanten wurden ermittelt: a = 848.9(1), b = 851.6(1), c = 1046.7(1) pm.  $\beta = 105.55(1)$ , Z = 2, D<sub>x</sub> = 1.26 g/cm<sup>3</sup>. Die Verfeinerung mit anisotropen bzw. isotropen Temperaturfaktoren für die Kohlenstoffe bzw. Wasserstoffe konvergiert gegen R = 0.034 für 1680 beobachtete Reflexe ( $I \geq 1.96 \sigma(I)$ )<sup>11)</sup>.

Die wichtigsten Strukturparameter sind in den Abbildungen 1-3 eingetragen<sup>12)</sup>. Daraus erkennt man, daß der Benzolring eine Bootkonformation besitzt: Die Winkel zwischen der Basisebene und den aus C(8)-C(7)-C(12) bzw. C(9)-C(10)-C(11) gebildeten Ebenen betragen 19.4° bzw 19.5°.

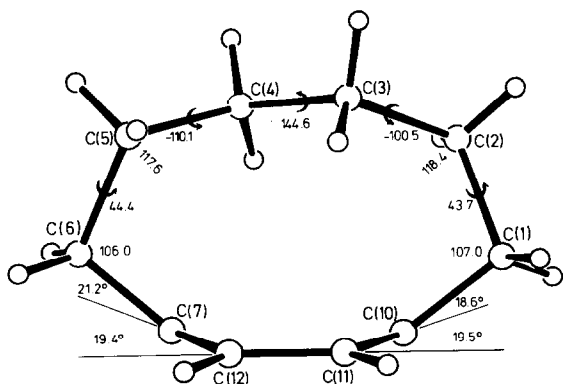


Abb. 2. Seitenansicht von 1b

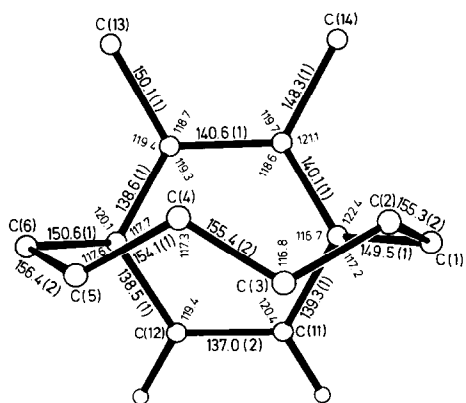


Abb. 3. Aufsicht auf 1b

Damit liegt in 1b eine stärkere Deformation des Benzolringes als in der [7]Paracyclophan-3-carbonsäure<sup>6)</sup> und im [2.2]Paracyclophan<sup>7)</sup> vor. Allerdings werden die für den Ringdeformationswinkel von [6]Paracyclophan berechneten Werte von  $22.4^\circ$ <sup>4)</sup> und  $25.3^\circ$ <sup>5)</sup> nicht erreicht. Die Benzylkohlenstoffe C(1) und C(6) sind um weitere  $18.6^\circ$  bzw.  $21.2^\circ$  gegen die Bootspitzen C(10) und C(7) abgewinkelt. Für diesen Seitenkettenwinkel wurden beim Grundkörper  $18.1^\circ$ <sup>4)</sup> bzw.  $16.4^\circ$ <sup>5)</sup> berechnet. Die für 1b gefundenen Winkel liegen somit näher bei den Werten der Molekülmechanik-Rechnung<sup>4)</sup>.

Die Unterschiede in den Bindungslängen im Benzolring dürften auch auf das vorliegende Substitutionsmuster zurückzuführen sein. Die gefundene Lage der Kohlenstoffe in der Hexanokette von 1b (Abb. 1 - 3) ist im Einklang mit den Berechnungen<sup>4,5)</sup>, die für [6]Paracyclophan eine Vorzugskonformation mit  $C_2$ -Symmetrie ergeben hatten. Für die in 1b beobachtete Verschiebung der Hexanokette zur unsubstituierten Seite des Benzolringes hin könnten die Carbonylsauerstoffe der Carbomethoxygruppen verantwortlich sein. Die C-C-Einfachbindungslängen liegen mit ca. 150 pm für C(1)-C(10) und C(6)-C(7) und mit 154-156 pm für die restlichen Bindungen der Kette im üblichen Bereich. Dagegen werden im aliphatischen Molekülteil starke Winkelverengungen und Aufweitungen beobachtet: So betragen die Winkel C(5)-C(6)-C(7) und C(2)-C(1)-C(10) an den Benzylkohlenstoffen nur  $106^\circ$  bzw.  $107^\circ$ , während sie im oberen Molekülteil bis auf über  $118^\circ$  ( C(1)-C(2)-C(3) ) aufgeweitet sind.

Unsere Ergebnisse zeigen - ebenso wie die temperaturabhängigen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 1a<sup>2)</sup> und vom Grundkörper<sup>13)</sup> -, daß ein beträchtlicher Teil der Molekülspannung von der Hexanokette übernommen wird. Diese Röntgenstrukturanalyse stellt auch eine Bestätigung der theoretischen Vorhersage dar, daß die Flexibilität der Benzolringe Abweichungen von bis zu  $20^\circ$  von der Planarität erlaubt<sup>14)</sup>.

Danksagung: Herrn Prof. Dr.H.A.Staab, Heidelberg, möchten wir für die Ermöglichung dieser Röntgenstrukturanalyse sehr herzlich danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie schuldet W.T. Dank für Sachbeihilfen.

### Literatur und Anmerkungen

- 1) Synthese mittlerer und großer Ringe, VII. Mitteilung. VI. Mitteilung:  
J.Liebe, Ch.Wolff und W.Tochtermann, Tetrahedron Lett. 1982, 2439.
- 2) J.Liebe, Ch.Wolff und W.Tochtermann, Tetrahedron Lett. 1982, 171, 1143.
- 3) Y.Tobe und Y.Odaira, Abstract B-I-6101, 4<sup>th</sup> International IUPAC Conference on Organic Synthesis, 22.-27.8.1982, Tokio, Japan.
- 4) Molekülmechanik-Rechnung: N.L.Allinger, J.T.Sprague und T.Liljefors, J.Am.Chem.Soc. 96, 5100 (1974).
- 5) MNDO-Rechnung: H.Schmidt, A.Schweig, W.Thiel und M.Jones,Jr., Chem.Ber. 111, 1958 (1978).
- 6) N.L.Allinger, Th.J.Walter und M.G.Newton, J.Am.Chem.Soc. 96, 4588 (1974).
- 7) Literatur über Röntgenstrukturanalysen mehrfach überbrückter Phane bei J.Kleinschroth und H.Hopf, Angew.Chem. 94, 485 (1982); Angew.Chem.Int. Ed.Engl. 21, 469 (1982).
- 8) W.Tochtermann und P.Rösner, Chem.Ber. 114, 3725 (1981).
- 9) P.Rösner, Ch.Wolff und W.Tochtermann, Chem.Ber. 115, 1162 (1982).
- 10) Die Ausb. an 1,8-Dibrom-10-oxa-tricyclo[6.3.2.0<sup>9,11</sup>]-trideca-12-en-12,13-dicarbon säuredimethylester vom Zer.-P. 153-155°C betrug 47% d.Th.
- 11) Kristallgröße: 0.4 x 0.1 x 0.2 mm; gemessen wurden 2083 symmetrieunabhängige Reflexe an einem CAD 4-Diffraktometer der Fa. Enraf-Nonius mit graphitmonochromatisierter Mo- K<sub>α</sub> -Strahlung; Strukturlösung: MULTAN.
- 12) Die nicht bezeichnete Bindungslänge C(2)-C(3) beträgt 154.4(2) pm.
- 13) J.W.van Straten, Dissertation Freie Universität Amsterdam 1978.  
Herrn Prof. Dr.F.Bickelhaupt, Amsterdam, sei für die Überlassung eines Exemplars dieser Arbeit herzlich gedankt.
- 14) H.Wynberg, W.C.Nieuwpoort und H.T.Jonkman, Tetrahedron Lett. 1973, 4623.

(Received in Germany 26 November 1982)