

ZUR KONFIGURATIVEN STABILITÄT SYN/ANTI-ISOMERER ÜBERBRÜCKTER
 [14]ANNULENE MIT ANTHRACEN-PERIMETER

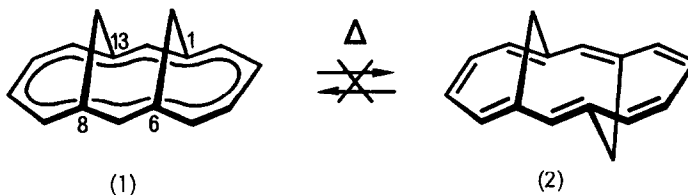
E. Vogel^{†*}, W. Tücmantel[†], K. Schlögl^{††}, M. Widhalm^{††}, E. Kraka[†] und D. Cremer[†]

[†] Institut für Organische Chemie der Universität Köln
 Greinstraße 4, D-5000 Köln 41, FRG

^{††} Institut für Organische Chemie der Universität Wien
 Währinger Straße 38, A-1090 Wien 9, Austria

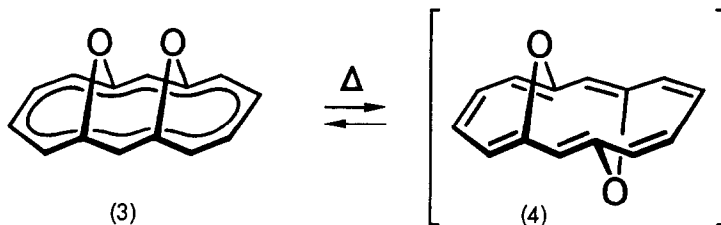
Abstract: The existence of a thermal equilibrium between aromatic syn-1,6:8,13-bisoxido[14]annulene and its olefinic anti-isomer is deduced from stereochemical and theoretical studies.

Brücken-Inversionen sind einer der reizvollsten stereochemischen Aspekte syn/anti-isomerer überbrückter [14]Annulene mit Anthracen-Perimeter. Die Kohlenwasserstoffe syn- und anti-1,6:8,13-Bismethano[14]-annulen [(1)¹ bzw. (2)²] erweisen sich, wie es die Sperrigkeit der CH₂-Brücken voraussehen ließ, thermisch als konfigurationsstabil. Das anti-Isomer (2), das aufgrund der starken Wellung seines Annulenrings olefinischer Natur ist, zeigt selbst bei einer Gasphasenpyrolyse bei 400 °C (i. Vak.) keine Neigung, sich unter Inversion einer CH₂-Brücke in das einen leicht abgebeugten Annulenring besitzende aromatische syn-Isomer (1) umzulagern.

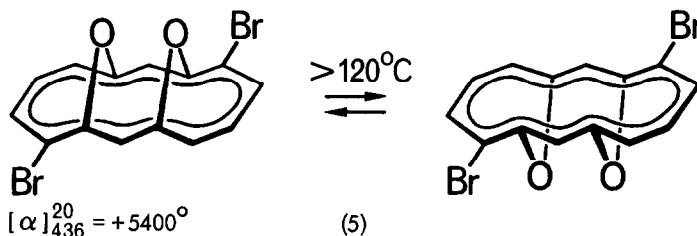


Eindringlicher als bei den Kohlenwasserstoffen (1) und (2) stellt sich die Frage nach der konfigurativen Stabilität bei den syn/anti-isomeren 1,6:8,13-Bisoxido[14]annulenen [(3)³ bzw. (4)], da der Wirkungsradius von Ethersauerstoff deutlich geringer ist als der einer CH₂-Gruppe (1.4 bzw. 2.0 Å⁴). In diesem Zusammenhang ist aufschlußreich, daß syn-7,14-Dihydro-1,6:8,13-bisoxido[14]annulen und dessen anti-Isomer (nur als Arenoxid-Valenztautomer isolierbar) sich bei 100 °C miteinander im Gleichgewicht befinden⁵, während die 7,14-Dihydroderivate von (1) und (2) thermisch nicht interkonvertierbar sind.

Von den beiden 1,6:8,13-Bisoxido[14]annulenen ist bisher nur das als Aromat ausgewiesene syn-Isomer (3) bekannt³. Laut Röntgenstrukturanalyse ist in (3) die Brückenwechselwirkung im Vergleich zu der in (1) so stark herabgesetzt, daß der Annulenring nunmehr eine annähernd planare Lage einzunehmen vermag⁶. Für das anti-Isomer (4) leitet sich aus Molekülmodellen eine (2) sehr ähnliche Geometrie ab; (4) stellt daher mit Sicherheit wie jenes eine olefinische Verbindung mit fluktuierenden π-Bindungen dar^{2a}.



Die verhältnismäßig leicht erfolgende gegenseitige Umwandlung von syn- und anti-7,14-Dihydro-1,6:8,13-bisoxido[14]annulen läßt vermuten, daß die sterischen Voraussetzungen für eine Brücken-Inversion auch bei (3) und (4) noch gegeben sind, obwohl in diesen Molekülen die Bewegungsfreiheit der Sauerstoffbrücken geringer sein dürfte als in ihren 7,14-Dihydroderivaten. Angesichts der zweifellos erheblichen thermodynamischen Begünstigung des aromatischen (3) gegenüber (4) erscheint es jedoch ausgeschlossen, ein thermisches Gleichgewicht zwischen (3) und (4) beobachten zu können. Tatsächlich bleibt (3) beim Erhitzen in Lösung bis ca. 250 °C (Eintritt von Zersetzung) unverändert. Im Falle des nach wie vor hypothetischen (4) besteht dagegen eine hohe Wahrscheinlichkeit, daß die Brücken-Inversion, bedingt durch den mit der Bildung von (3) verbundenen Gewinn an Resonanzenergie, offen zutage tritt, d.h. daß (4) spontan oder beim Erhitzen zu (3) isomerisiert.



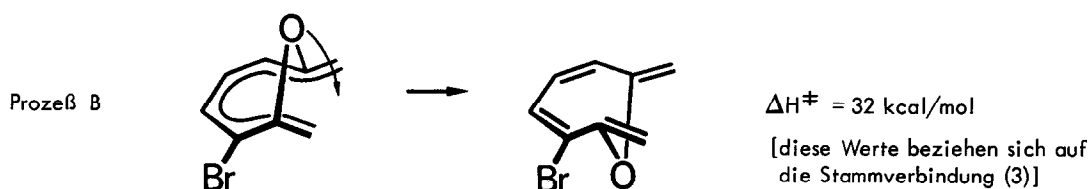
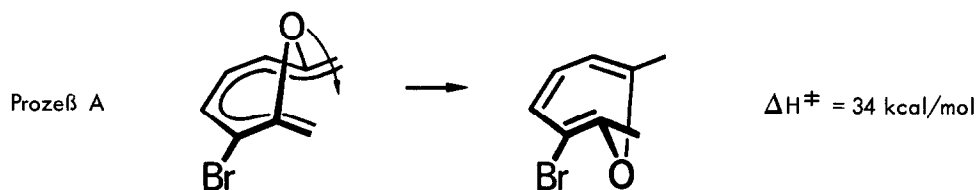
Eine Möglichkeit, Brücken-Inversionen im 1,6:8,13-Bisoxido[14]annulen-System nachzuweisen, bietet die Chiralität von in geeigneter Stellung substituierten syn-1,6:8,13-Bisoxido[14]annulenen. Die Enantiomeren des betreffenden Substitutionsprodukts unterliegen der Racemisierung, wenn eine sukzessive (anti-Isomer als Zwischenstufe) oder synchrone Inversion der beiden Brücken stattfindet. Welcher von diesen Inversionsprozessen im Racemierungsfall vorliegt, läßt sich experimentell nicht entscheiden.

Als Substrat für den Test auf Inversion wurde das chirale 2,9-Dibrom-syn-1,6:8,13-bisoxido[14]annulen (5) gewählt. (5) ist nicht nur relativ gut zugänglich⁷, sondern hat anders als das entsprechende Monosubstitutionsprodukt den Vorzug, Brücken mit gleicher Umgebung zu besitzen. Der Erwartung entsprechend lieferte (5) Enantiomere, die bei Raumtemperatur konfigurationsstabil sind⁸. Eine quantitative Enantiomeren-Trennung gelang wie zuvor schon bei 1,6-Methano[10]annulenen und 2,7-Methanoaza[10]annulenen⁹ durch Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie an mikrokristalliner Triacetylcellulose in Ethanol¹⁰. Thermolyseversuche, die an dem rascher wandernden (+)-(5) in Dodecan durchgeführt wurden, ergaben, daß die Verbindung oberhalb 120 °C zu racemisieren beginnt. Unter Annahme einer Kinetik erster Ordnung ermittelte man eine Inversionsbarriere $\Delta G_{150^\circ\text{C}}^\ddagger$ von 31.8 ± 0.3 kcal/mol¹¹.

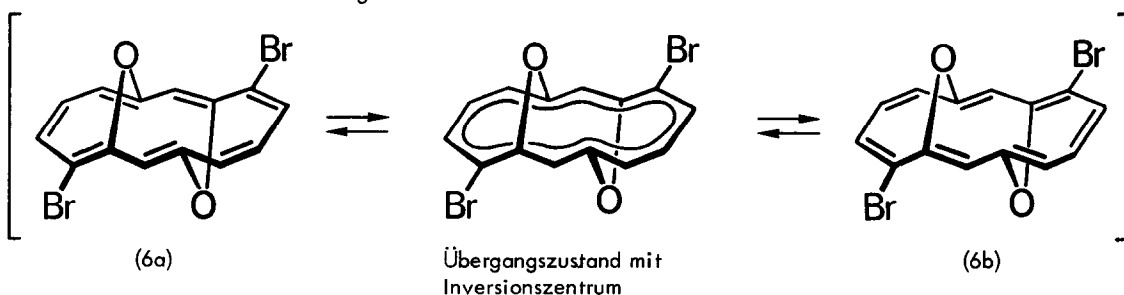
Zur Klärung der Frage, ob die Racemisierung von optisch aktivem (5) via dem anti-Isomer (6a)/(6b) oder

durch synchrones Durchschwingen der beiden Brücken erfolgt, wurde die Brücken-Inversion von (3) mit Hilfe von MNDO- und ab initio-Rechnungen untersucht ¹².

Für den Synchronprozeß mit planarem Übergangszustand errechnet sich hierbei eine extrem hohe Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger von 69 kcal/mol, während für den sukzessiven Prozeß, bei dem olefinisches (4) Zwischenstufe ist, ein ΔH^\ddagger -Wert von 32 kcal/mol ermittelt wird. In Parallele zu den energetischen Verhältnissen bei (1) und (2) ergibt sich für (4) eine beträchtliche Destabilisierung gegenüber (3) ($\Delta\Delta H_f^\circ \geq 8$ kcal/mol). Nimmt man für den sukzessiven Prozeß eine Aktivierungsentropie von $\Delta S^\ddagger \geq -5$ cal/grad mol an ¹³, so entspricht der ΔH^\ddagger -Wert von 32 kcal/mol einer freien Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger von 32-34 kcal/mol. Die Frage nach dem Verlauf der Racemisierung von optisch aktivem (5) ist damit eindeutig im Sinne des Auftretens von (6a)/(6b) als Zwischenstufe entschieden.



Es verdient Beachtung, daß die syn-anti-Isomerisierung von optisch aktivem (5) nach den Prozessen A und B erfolgen kann, die sich aufgrund der Rechnungen in ihren Aktivierungsenthalpien um 2 kcal/mol unterscheiden. Wie leicht nachzuvollziehen ist, führt Prozeß A zum einen und Prozeß B zum anderen Enantiomer des anti-Isomers. Aus der Konkurrenz dieser Prozesse folgt, daß die Racemisierung des nicht faßbaren anti-Isomers, die in der π -Bindungsverschiebung (6a) \rightleftharpoons (6b) [ΔH^\ddagger (6a) \rightleftharpoons (6b) ≈ 10 kcal/mol ^{2a}] angelegt ist, zum Teil bereits bei seiner Bildung eintritt.



Mit den vorliegenden Untersuchungen wird nicht nur die Existenz des thermischen Gleichgewichts (3) \rightleftharpoons (4) bewiesen, sondern auch die Annahme bekräftigt, daß (4) relativ leicht ($\Delta H^\ddagger \leq 25$ kcal/mol) zu (3) isomerisiert. Eine einfache kinetische Betrachtung zeigt schließlich, daß die für optisch aktives (5) gemessene Racemisierungsgeschwindigkeit der Geschwindigkeit der syn/anti-Brücken-Inversion näherungsweise gleich sein muß.

Literatur

1. E. Vogel, J. Sombroek, W. Wagemann, *Angew. Chem.* **87** (1975) 591; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 564; zur Röntgenstrukturanalyse von (1) siehe: R. Destro, T. Pilati, M. Simonetta, *Acta Cryst.* **B33** (1977) 940.
2. a) E. Vogel, U. Haberland, H. Günther, *Angew. Chem.* **82** (1970) 510; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9** (1970) 513; b) zur Röntgenstrukturanalyse eines stabilen Derivats von (2) siehe: C. M. Gramaccioli, A. S. Mimun, A. Mugnoli, M. Simonetta, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 3149.
3. E. Vogel, M. Biskup, A. Vogel, H. Günther, *Angew. Chem.* **78** (1966) 755; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 734.
4. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Auflage, Cornell University Press, S. 257, 1960.
5. E. Vogel, U. Haberland, J. Ick, *Angew. Chem.* **82** (1970) 514; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9** (1970) 517; E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **28** (1971) 355.
6. P. Ganis, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **50** (1967) 2369.
7. Physikalische Daten von (5): dunkelrote Blättchen (aus Benzol/Methanol), Fp. 246–247 °C. ¹H-NMR (90 MHz, C₂D₂Cl₄, TMS): δ = 7.56 (t, H_{4,11}) 7.86 (d, 2H), 8.03 (d, 2H), 8.44 (s, H_{7,14}). IR (CsI): 3065, 1880, 1530, 1446, 1343, 1188, 987, 861, 740 cm⁻¹. UV (Ethanol/Di-chlormethan 97:3): λ_{max} = 245 nm (ε = 9 300), 320 (141 000), 355 (15 500), 400 (9 100), 574 (520). MS (EI, 70 eV): m/z = 370, 368, 366 (M⁺, 44, 87, 44 %), 152 (100 %). (H. Haker, Dissertation Köln 1969).
8. Für (+)-(5) und (-)-(5) konnte inzwischen die durch das linke bzw. rechte Formelbild dargestellte absolute Konfiguration ermittelt werden (unveröffentlichte Versuche).
9. K. Schlögl, M. Widhalm, E. Vogel, M. Schwamborn, *Monatsh. Chem.* **114** (1983) 605.
10. Enantiomeren-Trennung: Säule 30 x 2.5 cm; Korngröße ca. 20–30 μm; 30 °C. 120 ml Ethanol (96 %)/h bei 1.9 bar. Detektion bei 310 nm. (+)-(5): 300 ml; (-)-(5): 660 ml. Trennfaktor α = 2.2; R_s = 3.3. [α]₅₄₆²⁰ = + bzw. -1500 ± 300 °; [α]₄₃₆²⁰ = + bzw. -5400 ± 800 ° (Ethanol). Die großen Fehlergrenzen ergeben sich aus der durch starke Absorption bedingten geringen Konzentration (c ≈ 0.003). 1. Fraktion: (+)-(5); CD (Ethanol) [nm] (Δε): 258 (-16.8), 321 (+31.0), 352 (-8.0), 380 (+1.8), 423 (+9.8), 510 (+1.5). Für weitere methodische Details siehe auch K. Schlögl, M. Widhalm, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3042.
11. Ca. 0.5 mg (+)-(5) in 1 ml Dodecan (entgast und unter Hochvakuum in Ampullen abgeschmolzen) wurden jeweils 2 h auf 120, 150 und 200 °C (±2 °C) erhitzt. Durch DC und Massenspektren sicherte man die Identität der Proben. Nach UV-spektroskopischer Konzentrationsbestimmung wurde die Abnahme der optischen Aktivität im CD anhand der Bande bei 321 nm ermittelt; Temp. °C (Δε): 120 (31.0), 150 (2.7 ± 0.1; Mittelwert aus vier Versuchen), 200 (0).
12. MNDO: M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4899; STO-3G/HF (ab initio): W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **51** (1969) 2657.
13. Der Übergangszustand der sukzessiven Brücken-Inversion enthält ein fast planares Oxepin-Strukturelement. Es liegt deshalb nahe, ΔS[‡] aus den für Oxepine bzw. Cycloheptatriene gemessenen Inversions-Parametern abzuschätzen: W. Tochtermann, *Topics Curr. Chem.* **15** (1970) 378.

(Received in Germany 24 July 1984)