

Abb. 1. $\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_{13}$: Struktur des Gerüsts $\{[\text{Re}_6\text{S}_8]\text{S}_{2/2}(\text{S}_2)_{3/2}\}^{4-}$. Die Schwerpunkte der durch dicke Kreise symbolisierten $[\text{Re}_6\text{S}_8]$ -Cluster sind jeweils um $b/2$ gegen die durch dünne Kreise repräsentierten verschoben.

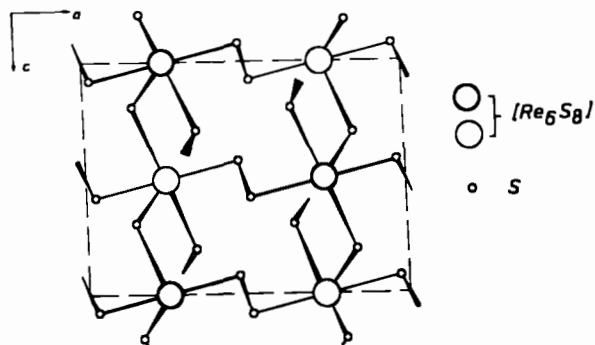
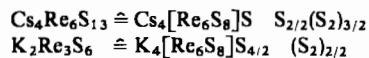


Abb. 2. $\text{K}_2\text{Re}_3\text{S}_6$: Struktur des Gerüsts $\{[\text{Re}_6\text{S}_8]\text{S}_{4/2}(\text{S}_2)_{2/2}\}^{4-}$. Die Schwerpunkte der durch dicke Kreise symbolisierten $[\text{Re}_6\text{S}_8]$ -Cluster sind jeweils um $b/2$ gegen die durch dünne Kreise repräsentierten verschoben.

Die Abbildungen 1 und 2 sollen schematisch die Verknüpfungen der $[\text{Re}_6\text{S}_8]$ -Cluster bei zwei verschiedenen Strukturtypen wiedergeben. Für die unterschiedlichen Stöchiometrien ergeben sich somit folgende Formeln:



Nach den bisher vorliegenden Befunden ist $\text{Na}_2\text{Re}_3\text{S}_6$ der entsprechenden Kaliumverbindung isotyp (vgl. auch Tabelle 1). Wir konnten auch eine Rubidiumverbindung synthetisieren, deren Untersuchung noch aussteht.

Clusterverbindungen mit M_6 -Einheiten sind in der Chemie des Rheniums bisher unbekannt. Allgemein wurden $[\text{M}_6\text{X}_8]$ -Baugruppen vor allem mit $\text{M} = \text{Mo}$ oder W und $\text{X} = \text{Halogen}$ beobachtet. In den sogenannten Chevrel-Phasen, denen aufgrund ihrer supraleitenden Eigenschaften Interesse zukommt, fand man als charakteristische Baueinheiten $[\text{Mo}_6\text{S}_8]$ -Cluster^[2].

Eingegangen am 8. März 1978 [Z 950]

[1] W. Bronger in F. Lévy: Crystallography and Crystal Chemistry of Materials with Layered Structures, Vol. 2. Reidel, Dordrecht 1976, S. 93.

[2] R. Chevrel, M. Sergent, J. Prigent, J. Solid State Chem. 3, 515 (1971).

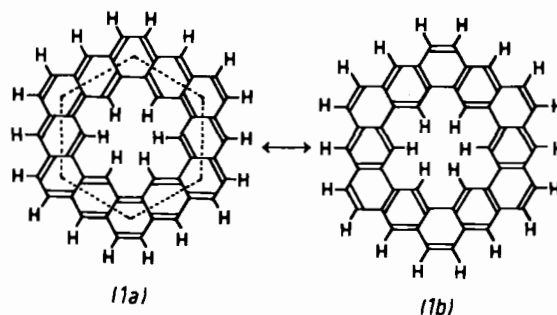
Benzoides versus annulenoide Aromatizität: Synthese und Eigenschaften des Kekulens^[1]

Von François Diederich und Heinz A. Staab^[*]

1965 wurde über erste Versuche zur Synthese des Kohlenwasserstoffs (1) berichtet^[2], der mit seinem planaren cycli-

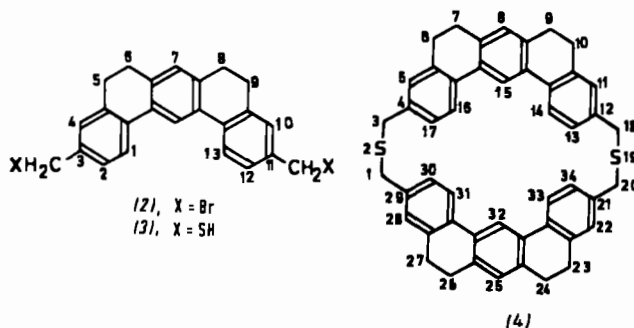
[*] Prof. Dr. H. A. Staab, Dipl.-Chem. F. Diederich
Abteilung Organische Chemie,
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg 1

schen Konjugationssystem und seiner D_{6h} -Symmetrie als eine Art „Super-Benzol“ erscheint und den wir daher im Jubiläumsjahr der Kekulé'schen Benzolformel „Kekulen“ genannt haben^[2, 3]. (1) interessierte für experimentelle Untersuchungen zur Abgrenzung von annulenoide und benzoider Aromatizität: denn diese Verbindung kann einerseits als eine Kombination zweier durch radiale Einfachbindungen verknüpfter $[4n+2]$ Annulene – innen [18]Annulen, außen [30]Annulen – formuliert werden (1a), andererseits aber als normales benzoides System mit einem geschlossenen Ring angular anellierter Benzolringe (1b). Da (1), in dieser Hinsicht Repräsentant einer bisher nicht bekannten Verbindungsklasse, bei vollständiger cyclischer Sechsring-Anellierung im Inneren einen Hohlraum mit Wasserstoffatomen hat, sollte sich durch Protonenresonanz entscheiden lassen, ob eine annulenoartige Diatropie im makrocyclischen System sich gegenüber der Ringstrom-Induktion innerhalb der benzoiden Untereinheiten durchzusetzen vermag.



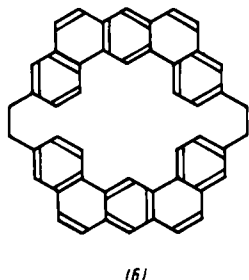
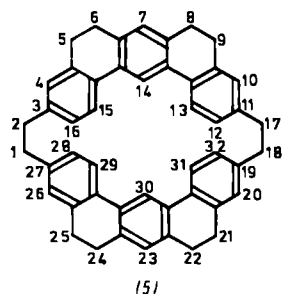
Vögtle und Staab^[4] haben zwar am Ende eines schwierigen Syntheseweges die Bildung von (1) aufgrund von Massenspektren wahrscheinlich machen können, der hohe Aufwand dieser Synthese führte jedoch zum Abbruch der Versuche. Auch die Bemühungen von Jenny et al.^[5] um die Synthese des von ihnen als „[12]Coronaphen“ bezeichneten (1) waren offenbar nicht erfolgreich. Neue Methoden zur C–C-Verknüpfung in makrocyclischen Systemen, besonders durch Schwefel-Extrusion aus Dithia[3.3]phanen, veranlaßten uns jetzt, die Synthese von (1) erneut zu versuchen.

Die ersten Schritte folgten mit geringen Abänderungen der früher beschriebenen Darstellung des 5,6,8,9-Tetrahydridibenz[*a*,*j*]anthracens^[4], dessen Brommethylierung nach der bei 9,10-Dihydrophenanthren bewährten Methode^[6] das 3,11-Bis(brommethyl)-Derivat (2)^[7] in 50% Ausbeute ergab. Nach Umwandlung von (2) in das 3,11-Bis(mercaptomethyl)-Derivat (3)^[7] [Thioharnstoff-Methode, 75% Ausb.; $\text{Fp} = 243^\circ\text{C}$ (korr.)] wurden (2) und (3) zu 6,7,9,10,23,24,26,27-Octahydro-2,19-dithia[3.3](3,11)dibenz[*a*,*j*]anthracenophan^[8] (4) cyclisiert [Verdünnungsapparatur nach Vögtle, simultanes Eintropfen von auf 50°C geheizten Lösungen von je 5.3 mmol (2) und (3) in 3500 ml Benzol innerhalb 72 h zu einer siedenden



Mischung aus 1000 ml Benzol, 1000 ml 95proz. Ethanol und 4 g Kaliumhydroxid; Ausb. 55 %]. (4)^[7]: gelbliche Plättchen, Fp=291 °C (korr.); ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ=2.70 (s, 16H, H-6, 7, 9, 10, 23, 24, 26, 27), 3.82 (s, 8H, H-1, 3, 18, 20), 6.73 (dd, *J*=8 und 1.8 Hz, 4H, H-13, 17, 30, 34), 6.91 (s, 2H, H-8, 25), 6.94 (d, *J*≈1.8 Hz, 4H, H-5, 11, 22, 28), 7.40 (d, *J*=8 Hz, 4H, H-14, 16, 31, 33), 7.83 (s, 2H, H-15, 32).

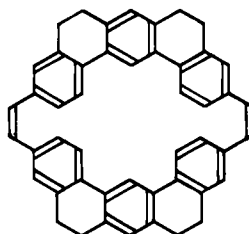
Bestrahlung von (4) in Trimethylphosphit (450W-Hg-Hochdrucklampe, 2 h, unter N₂) lieferte in 60 % Ausbeute 5,6,8,9,21,22,24,25-Octahydro[2.2](3,11)dibenz[*a,j*]anthracenophan (5)^[7]: farblose Nadeln, Fp=462–464 °C. (5), das in sehr schlechter Ausbeute (1.5 %) schon aus (2) durch Wurtz-Reaktion (Phenyllithium, Ether/Benzol) erhalten worden war^[4], ließ sich mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) [24 h, siedendes Benzol, 80 % Ausb.] zu (6)^[7] dehydrieren: blaßgelbe Nadeln, Fp=490–495 °C (Zers.); MS: *m/e*=608 (*M*⁺, 100%), 304 (70%). Das ¹H-NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl₃, 45 °C) bestätigt durch die Absorption der Methylen-Brücken und die Hochfeldverschiebung der ihnen benachbarten inneren aromatischen Protonen die starre „Treppenstufen-Struktur“ des Moleküls^[9] [δ=2.69 und 3.33 (jeweils *d*, *J*≈9 Hz, für axiale bzw. äquatoriale H-1, 2, 17, 18), 5.76 (dd, *J*=9 und 2 Hz, 4H, H-12, 16, 28, 32), 7.68 und 7.81 (AB, *J*=8 Hz, 8H, H-5, 9, 21, 25 und H-6, 8, 22, 24), 7.72 (d, *J*≈2 Hz, H-4, 10, 20, 26), 8.04 (d, *J*=9 Hz, 4H, H-13, 15, 29, 31), 8.31 (s, 2H, H-7, 23), 9.56 (s, 2H, H-14, 30)]. Versuche, bei (6) mit verschiedenen Methoden den inneren Ringschluß und die Dehydrierung zu (1) zu erreichen, blieben bisher erfolglos.



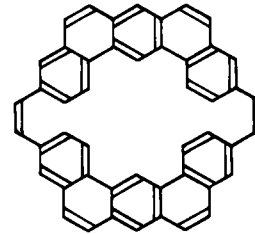
Das aus dem Dithiaphan (4) mit Fluorsulfonsäure-methylester in Methylchlorid erhaltene Bissulfoniumsalz (ca. 95% Ausb.) lieferte via Stevens-Umlagerung (Kalium-*tert*-butoxid, Tetrahydrofuran, 12 h, 20 °C, unter N₂, 60 % Ausb.), erneute Methylierung (Fluorsulfonsäure-methylester, Methylchlorid, ca. 90% Ausb.) und Eliminierung (Kalium-*tert*-butoxid, Tetrahydrofuran, 12 h, 20 °C, 9% Ausb.) das 5,6,8,9,21,22,24,25-Octahydro[2.2](3,11)dibenz[*a,j*]anthracenophan-dien (7)^[7]: hellgelbe Nadeln, Fp=472 °C (Zers.); ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ=2.883 (s, 16H, H-5, 6, 8, 9, 21, 22, 24, 25), 6.575 (dd, *J*=8.28 und 1.68 Hz, 4H, H-12, 16, 28, 32), 6.745 (s, 4H, H-1, 2, 17, 18), 7.098 (d, *J*=1.68 Hz, 4H, H-4, 10, 20, 26), 7.114 (s, 2H, H-7, 23), 7.365 (d, *J*=8.28 Hz, 4H, H-13, 15, 29, 31), 7.658 (s, 2H, H-14, 30). – Dehydrierung von (7) mit DDQ (siedendes Benzol, 20 h) führte in 66% Ausbeute zum Dibenzanthracenophan-dien (8)^[7]: intensiv gelbe Nadeln, Fp > 520 °C (Subl.); MS: *M*⁺ ber. für C₄₈H₂₈ 604.2191, gef. 604.2197; ¹H-NMR (360 MHz, [D₅]-Nitrobenzol, 80 °C): δ=7.075 (s, 4H, H-1, 2, 17, 18), 7.119 (d, *J*=8.7 Hz, 4H, H-12, 16, 28, 32), 7.782 (br. s, 4H, H-4, 10, 20, 26), 7.737 und 7.793 (AB, *J*=8.95 Hz, 8H, H-5, 9, 21, 25 und H-6, 8, 22, 24), 8.141 (s, 2H, H-7, 23), 8.602 (d, *J*=8.7 Hz, 4H, H-13,

15, 29, 31), 9.742 (s, 2H, H-14, 30) [Ringbezeichnung vgl. Formel (5)].

Im Gegensatz zu (8) ließ sich (7), in dem zwei *cis*-Stilbeneinheiten vorgebildet sind, sehr leicht photochemisch cyclodehydrieren: Durch kurzes Bestrahlen (10 min, 300W-Osram-Ultra-Vitalux-Lampe) in Benzol in Gegenwart von Iod entstand in 70 % Ausbeute als erste Verbindung mit dem Kohlenstoffskelett des Kekulens das Octahydro-Derivat (9)^[7]: Fp > 620 °C, blaßgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol), sehr schwer

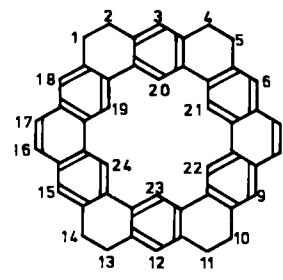


(17)



(18)

löslich in allen Lösungsmitteln. MS: *m/e*=608 (20 %, *M*⁺), 607 (8), 606 (14), 605 (5), 604 (14), 603 (9), 602 (35), 601 (55), 600 (Basispeak, entspricht (1)) sowie dessen doppelt und dreifach geladene Ionen bei *m/e*=300 (82) und 200 (7). ¹H-NMR (360 MHz, [D₅]-Nitrobenzol/Arsenrichlorid 1:3, 685 Scans): δ=3.11–3.27 (AA'BB', 16H, H-1, 5, 10, 14 und H-2, 4, 11, 13), 7.26 (s, 2H, H-3, 12), 7.74 und 7.77 (jeweils s, 4H, H-7, 8, 16, 17 und H-6, 9, 15, 18), 9.19 (s, 2H, H-20, 23), 9.67 (s, 4H, H-19, 21, 22, 24).



(19)

Die Dehydrierung von (9) mit DDQ erforderte wegen der Schwerlöslichkeit des Substrats drastische Bedingungen (1,2,4-Trichlorbenzol, 100 °C, 3 d). Dabei entstand in 80% Ausbeute Kekulen (1), das mit seiner extremen Schwerlöslichkeit in Solventien aller Art unter den Kohlenwasserstoffen vergleichbarer Molekülgröße an der Spitze stehen dürfte: zur Umkristallisation lösten z. B. 350 ml 1-Methylnaphthalin beim Siedepunkt (245 °C) 10 mg (1) oder 100 ml siedendes 1,2,4-Trichlorbenzol (Kp=214 °C) etwa 1 mg (1). Kekulen (1)^[7], grünlichgelbe Mikrokristalle, Fp > 620 °C, läßt sich jedoch bei 500 °C/10⁻³ Torr sublimieren. MS: *M*⁺ ber. für C₄₈H₂₄ 600.1858, gef. 600.1878. Im Massenspektrum, das außerordentlich arm an Fragmentpeaks ist, treten neben dem Molekülion bei *m/e*=600 (100%) die doppelt und dreifach geladenen Molekülionen bei *m/e*=300 (43%) und 200 (7%) hervor; oberhalb des Molekülpeaks und der ¹³C-Isotopenpeaks mit den für C₄₈ erwarteten Intensitäten treten keine weiteren Peaks auf (bis *m/e*=2000, Ionenquellentemperatur bis 400 °C)^[10]. Die vollständige Dehydrierung von (9) geht auch aus dem IR-Spektrum (KBr) hervor, in dem die Valenzschwingungsbanden aliphatischer C–H-Bindungen verschwunden sind; das Spektrum von (1) weist nur aromatische ν(C–H)-

Absorptionen (3007 und 3020 cm^{-1}) auf und ist in Übereinstimmung mit der hohen Molekülsymmetrie sehr linienarm.

Das Elektronenspektrum von (1) ($8 \cdot 10^{-7}\text{ M}$ Lösung in 1,2,4-Trichlorbenzol, 10 cm Schichtdicke) zeigt folgende Absorptionen: $\lambda_{\text{max}} = 388\text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 4.22$), 347 (Sch, 4.74) und 326 (4.93). Lösungen von (1) fluoreszieren intensiv grün; in 1,2,4-Trichlorbenzol wird eine Fluoreszenzemission von etwa 400 bis 550 nm mit Maxima bei 420 und 435 nm beobachtet (Anregung bei 365 nm). Unter gleichen Bedingungen findet man eine Phosphoreszenzemission um 590 nm , die bei -196°C mit einer Halbwertszeit von 0.6 s abklingt^[11].

Die Schwerlöslichkeit von (1) machte die Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums außerordentlich schwierig. In den ersten verwertbaren Spektren (80 MHz) konnten für eine gesättigte Lösung von (1) bei 215°C in $[\text{D}_3]$ -1,3,5-Trichlorbenzol bei rund 50000 Scans drei Signale bei $\delta = 7.94$, 8.37 und 10.45 im Intensitätsverhältnis $2:1:1$ reproduzierbar beobachtet werden^[12]. Ein besonders hochfeldverschobenes Signal, wie es für die inneren Protonen bei gleichsinniger Induktion diamagnetischer Ringströme in einem doppelten Annulen-System zu erwarten gewesen wäre, bleibt also aus. Aufgrund der Intensitätsverhältnisse und des Vergleichs mit den ^1H -NMR-Daten der Verbindungen (5)–(9) ordnen wir vielmehr das Signal bei $\delta = 7.94$ den zwölf äquivalenten Protonen H-1, 2, 4, 5, 7, 8..., das bei $\delta = 8.37$ der zweiten Gruppe äquivalenter Außenprotonen H-3, 6, 9, 12, 15, 18 und das Signal bei $\delta = 10.45$ den sechs inneren Protonen H-19, 20, 21, 22, 23, 24 zu [Bezifferung wie bei (9)]. Die besondere Tieffeldverschiebung gerade der inneren Protonen von (1) halten wir für ein wichtiges experimentelles Argument gegen die Dominanz eines annularen Ringstroms im makrocyclischen π -Elektronensystem und zugunsten einer starken Kopplung zwischen den inneren und äußeren Perimetern im Sinne der benzoiden Formulierung (1b). Dieses Ergebnis widerspricht Berechnungen der diamagnetischen Anisotropie für (1) nach der semi-klassischen Methode von Pauling^[13a], stimmt jedoch qualitativ mit neueren MO-Berechnungen für (1) überein^[13].

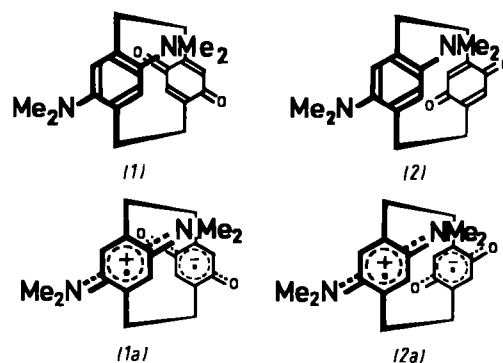
Eingegangen am 2. März 1978 [Z 954a]

Versuche zur Darstellung zwitterionischer Donor-Acceptor-Cyclophane: Die diastereomeren 12,15-Bis(di-methylamino) - [2](2,5) - *p* - benzochinono[2]paracyclophane^[11]

Von Renate Reimann und Heinz A. Staab^[*]

Aus Untersuchungen der Charge-Transfer(CT)-Wechselwirkungen bei Donor-Acceptor-Cyclophanen^[2] ergab sich die Frage nach der Existenz von „Paracyclophan-Zwitterionen“, bei denen als Folge eines besonders niedrigen Ionisationspotentials des Donors oder einer hohen Elektronenaffinität des Acceptors bereits im Grundzustand ein Elektronenübergang vom Donor zum Acceptor stattgefunden hat. Solche Paracyclophane, bei denen Radikalkation und Radikalanion in enger räumlicher Nachbarschaft und bestimmter Orientierung fixiert sein würden, interessierten uns wegen der Wechselwirkung der Radikalelektronen, die bei starker Kopplung zu einem Singulett- oder einem Triplett-Grundzustand des Moleküls führen könnte, während bei schwacher transannularer Wechselwirkung die einzelnen Radikalanionen-Einheiten eines solchen Moleküls in Dublett-Spinzuständen vorliegen sollten. Ferner stellten wir uns die Frage, ob sich durch die zwitterionische Struktur von Donor-Acceptor-Cyclophanen die Kristallstruktur so beeinflussen ließe, daß Cyclophan-Stapel mit senkrechter oder doch nahezu senkrechter Stapelachse resultieren, in denen die Radikalkation-Seite des einen Cyclophans der Radikalanion-Seite des Nachbarmoleküls zugewandt ist. Für solche Gitterstrukturen sind besondere anisotrope Kristalleigenschaften (z. B. Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit) zu erwarten.

Als einen Versuch mit dieser Zielrichtung haben wir die Donor-Acceptor-Cyclophane (1) und (2) synthetisiert, in denen *p*-Benzochinon als Acceptor mit dem besonders starken Donor *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenyldiamin (TMPD) in pseudo-*ortho*- bzw. pseudogeminaler Orientierung verbunden ist. Die (1) und (2) entsprechenden Zwitterionen (1a) und (2a) würden als Komponenten das Semichinon-Radikalanion und das „Wursters Blau“-Radikalkation enthalten, die als relativ stabile Radikationen bekannt sind. Bei zwischenmolekularen CT-Komplexen des TMPD erfordert zwar die Bildung von Radikationen offenbar Acceptoren mit der höheren Elektronenaffinität z. B. des Chloranils^[3], doch waren daraus wegen



der besonderen Wechselwirkungsverhältnisse in [2.2]Paracyclophanen keine sicheren Schlüsse auf die Existenzmöglichkeit der Zwitterionen (1a) und (2a) zu ziehen.

[*] Prof. Dr. H. A. Staab, Dipl.-Chem. R. Reimann
Abteilung Organische Chemie,
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg 1

- [1] Konjugation in makrocyclischen Bindungssystemen, 27. Mitteilung. – 26. Mitteilung: U. E. Meissner, A. Gensler, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* 1977, 3.
- [2] H. A. Staab, Plenarvortrag bei der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker (Kekulé-Feier) in Bonn am 14. 9. 1965.
- [3] Die Benennung von (1) als polycyclisches System nach den IUPAC-Nomenklaturregeln führt zu einem außerordentlich komplizierten Namen, der keinen unmittelbaren Eindruck von Struktur und Symmetrie des Moleküls gibt (vgl. dazu auch [4]).
- [4] F. Vögtle, H. A. Staab, *Chem. Ber.* 101, 2709 (1968).
- [5] K. Burri, W. Jenny, *Helv. Chim. Acta* 50, 1978, 2542 (1967); W. Jenny, R. Paioni, *Chimia* 22, 248 (1968); 23, 41 (1969); *Helv. Chim. Acta* 53, 141 (1970); P. Baumgartner, R. Paioni, W. Jenny, *ibid.* 54, 266 (1971).
- [6] H. A. Staab, M. Haenel, *Chem. Ber.* 106, 2190 (1973); vgl. auch J. v. Braun, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 70, 979 (1937).
- [7] Analysenwerte, Molekulargewichte und spektroskopische Daten stimmen mit den angegebenen Strukturen überein.
- [8] Zur „Phan-Nomenklatur“ vgl. F. Vögtle, P. Neumann, *Tetrahedron* 26, 5847 (1970).
- [9] Vgl. hierzu die Befunde an dem sterisch ähnlichen [2.2](2.7)Naphthalinophan: J. R. Davy, J. A. Reiss, *Aust. J. Chem.* 29, 163 (1976).
- [10] Wir danken Dr. W. Otting, Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg, für die Aufnahme der Massenspektren, die bei den hier beschriebenen Verbindungen oft besonders hohe Anforderungen stellte.
- [11] D. Schweitzer, unveröffentlicht.
- [12] Prof. J. Dabrowski und Herrn D. Griebel aus unserer Abteilung danken wir für die große Mühe, die bei den ^1H -NMR-Messungen an (1) zur Überwindung ungewöhnlicher technischer Schwierigkeiten notwendig war.
- [13] a) R. McWeeny, *Proc. Phys. Soc. London A* 64, 261, 921 (1951); vgl. auch L. Pauling, *J. Chem. Phys.* 4, 673 (1936); b) G. Ege, H. Fischer, *Tetrahedron* 23, 149 (1967); G. Ege, H. Vogler, *Theor. Chim. Acta* 26, 55 (1972).