

CAS-Registry-Nummern:

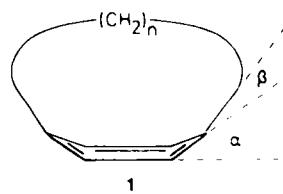
1: 7022-86-8 / 2: 115319-22-7 / 2a: 115319-23-8 / 2b: 115319-24-9 / 3: 34885-59-1 / 5: 115319-25-0 / 6: 115319-26-1 / 6a: 115319-28-3 / 7: 115319-27-2 / 7a: 115319-29-4 / 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol: 70-34-8.

- [1] a) J. H. Clemmons, P. G. Jasien, C. E. Dykstra, *Mol. Phys.* 48 (1983) 631; b) B. Bak, O. J. Nielsen, H. Svanholt, *Chem. Phys. Lett.* 59 (1978) 330; c) M. Cignitti, M. L. Tosato, *Bioelectrochem. Bioenerg.* 4 (1977) 98; d) W. Yang, R. Minard, C. Matthews, *J. Theor. Biol.* 56 (1976) 111; e) J. B. Moffat, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 888; f) W. Yang, *Diss. Abstr. Int. B* 35 (1974) 745; *Chem. Abstr.* 81 (1974) 169820a; g) W. Yang, R. D. Minard, C. N. Matthews, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 435.
[2] R. Grewe, G. Rockstroh, *Chem. Ber.* 86 (1953) 536.
[3] W. P. Shyluk, J. Honeyman, T. E. Timell, *Can. J. Chem.* 33 (1955) 1202.
[4] a) Nissan Chemical Industries, Jpn. Kokai Tokkyo JP 5936653 [84,36,653] (Cl.C07C121/66), 28. Febr. 1984, Appl. 82/146,420, 24. Aug. 1982; *Chem. Abstr.* 101 (1984) P68551; b) F. Devinsky, I. Lacko, L. Krasnec, R. Kurillova, Czech. Pat. CS 214154 (Cl.C07C121/16), 15. Febr. 1985, Appl. 80/4,678, 1. Juli 1980; *Chem. Abstr.* 103 (1985) P22179n.
[5] M. Miljkovic, D. Miljkovic, A. Jokic, V. Andrejevic, E. A. Davidson, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 2536.
[6] B. Sunners, L. Piette, W. G. Schneider, *Can. J. Chem.* 38 (1960) 681.
[7] G. C. Levy, R. L. Lichter: *Nitrogen-15 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Wiley, New York 1979, S. 120, 126.
[8] H. Quast, E. Schmitt, *Angew. Chem.* 82 (1970) 395; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 381.
[9] D. Seebach, E. W. Colvin, F. Lehr, T. Weller, *Chimia* 33 (1979) 1.

Stark verbogene Naphthalineinheiten in [2](2,6)Naphthalino[2]paracyclophane und [2](2,6)Naphthalino[2]paracyclophan-1,11-dien

Von Norman E. Blank, Matthias W. Haenel*,
 Carl Krüger, Yi-Hung Tsay und Heike Wientges

In der Serie der [n]Paracyclophane 1, $n=4-8$, erzwingt die aliphatische Brücke mit abnehmender Kettenlänge eine zunehmende bootförmige Deformation des Benzolrings, so daß Auswirkungen der Deformation auf die spektroskopischen und chemischen Eigenschaften des aromatischen Benzolrings untersucht werden können^[1-7]. In den noch stabilen Derivaten von [6]Paracyclophan 1, $n=6$, er-



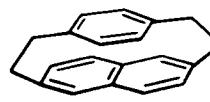
1

reicht die röntgenographisch bestimmte Abwinkelung α des Benzolrings Werte zwischen 19.4 und 21.1°^[4]. [5]Paracyclophane sind nur bei tiefer Temperatur in Lösung existent^[5] und weisen laut Berechnungen ein α um 23° auf^[6]. [4]Paracyclophan kann nur noch als reaktive Zwischenstufe durch Abspaltreaktionen nachgewiesen werden^[7]. Die Deformation polycyclischer Arene wurde dagegen noch wenig untersucht^[8].

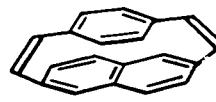
Über die Synthese von [2](2,6)Naphthalino[2]paracyclophan 2 durch Ringverengung aus den Dithia[3.3]phananen 4 und 5 durch photolytische Schwefel- bzw. pyrolytische Schwefeldioxid-Extrusion haben wir bereits berich-

tet^[9]. Da 2 formal durch Verknüpfen der beiden Enden des längeren 2,6-Dimethylnaphthalins und des kürzeren *p*-Xylols entsteht, muß sich ein „Bogen“ (Naphthalin) und eine „Sehne“ (Benzol) bilden. Eine jetzt angefertigte Röntgenstrukturanalyse von 2 (Abb. 1) zeigt dementsprechend eine extrem gebogene Naphthalineinheit, die von einem nahezu planaren Benzolring überspannt wird^[10,11].

Um den „Naphthalin-Bogen“ noch mehr zu spannen, wurde das [2](2,6)Naphthalino[2]paracyclophan-1,11-dien



2



3



4, X = S

5, X = SO2



6, X = S

7, X = SO

3 synthetisiert. Zwei Stevens-Umlagerungen durch Reaktion von 4 mit Dehydrobenzol (hergestellt aus 1-(2'-Carboxyphenyl)-3,3-dimethyltriazen in siedendem Xylool^[12]) führten zum ringverengten Bis(phenylthio)[2.2]phane 6 (Isomerengemisch^[13], $F_p=128-135^\circ\text{C}$, 15-20%), das mit

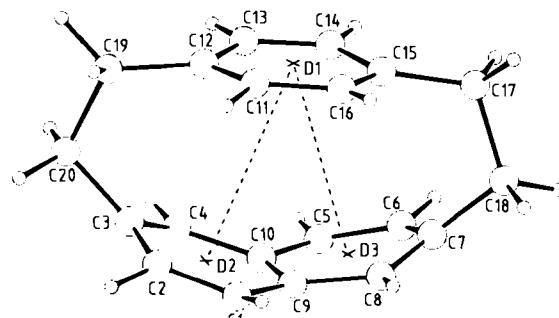
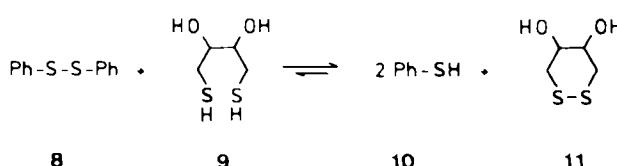


Abb. 1. Struktur von 2 im Kristall.

m-Chlorperbenzoësäure zum Disulfoxid 7 (>95%) oxidiert wurde. Die thermische Eliminierung von Phenylsulfensäure durch Gasphasenpyrolyse von 7 bei 320°C oder durch Erhitzen der Toluollösung von 7 auf 160°C im geschlossenen Rohr ergab 3 im Gemisch mit Diphenyldisul-



[*] Prof. Dr. M. W. Haenel, Dr. N. E. Blank [*], Prof. Dr. C. Krüger, Dr. Y.-H. Tsay, H. Wientges

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr
 [*] Neue Adresse: Teroson GmbH, D-6900 Heidelberg

fid 8, das offenbar als Folgeprodukt aus Phenylsulfensäure entsteht^[14]. 8, das chromatographisch von 3 nicht zu

trennen war, wurde mit *threo*-1,4-Dimercapto-2,3-butanediol (Racemat) **9** (Überschuß)^[15] in Ethanol reduziert. Dabei entstehen Thiophenol **10**, das mit wäßriger Natriumcarbonatlösung extrahiert wurde, und 4,5-Dihydroxy-1,2-dithian **11**, das durch Chromatographie an Aluminiumoxid mit Cyclohexan leicht abgetrennt werden konnte. Man erhielt farblose Kristalle von **3** ($F_p = 124^\circ\text{C}$, 15–20%)^[16].

Laut Röntgenstrukturanalyse (Abb. 2) ist die Naphthalineinheit in **3**^[17] noch etwas stärker deformiert als die in **2**. Deutlich zeigt dies vor allem der Diederwinkel C4-C10-C9/C8-C9-C10 mit 32.8 bzw. 33.1° in den beiden kristallographisch unabhängigen Molekülen von **3** gegenüber 28.1° in **2**. Auch die meisten anderen Diederwinkel der Naphthalineinheit sind in **3** um durchschnittlich 2° größer als in **2**. Die enorme Verbiegung insgesamt spiegelt der

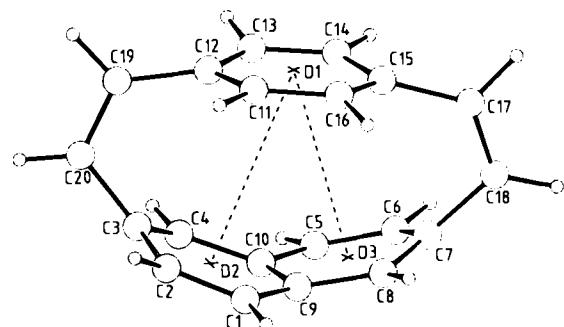


Abb. 2. Struktur eines der beiden unabhängigen Moleküle von **3** im Kristall.

Winkel zwischen den Geraden durch C20-C3 und C7-C18 wider, der in **2** 94.5 und in **3** 85.0 bzw. 84.5° beträgt. In beiden Verbindungen ist der Benzolring nur leicht bootförmig deformiert (Diederwinkel zwischen C11-C12-C13 und C11-C13-C14-C16 sowie zwischen C11-C13-C14-C16 und C14-C15-C16 in **2**: 4.9/2.8°; in **3** (2 Moleküle): 5.0/5.2° bzw. 5.6/4.9°). Dagegen ist die Abwinkelung an den Benzol-C-Atomen C12 und C15 (Winkel der Geraden durch C19-C12 zur Fläche C11-C12-C13 sowie der durch C17-C15 zu C14-C15-C16) in **3** (2 Moleküle) mit 5.4/5.8° bzw. 5.7/5.7° deutlich stärker als in **2** mit 1.4/2.5°. Der Abstand zwischen der Mitte der Benzolebene C11-C13-C14-C16 und der Mitte der zentralen Naphthalinbindung C9-C10 ist in **3** geringfügig länger (3.423 bzw. 3.432 Å) als in **2** (3.379 Å). Der Mittelpunkt des Benzolrings D1 ist in **2** 3.33 Å von den Sechsringzentren der gefalteten Naphthalineinheit (D2, D3) entfernt, die Geraden durch D2-D1 und D1-D3 bilden einen Winkel von 41.8°. In **3** sind die entsprechenden Werte gemittelt 3.36 Å bzw. 41.3°.

In den UV-Absorptionsspektren von **2**^[9] und **3**^[16] sind die drei typischen Naphthalinbanden (α , β und γ) gegenüber denen von 2,6-Dimethylnaphthalin um etwa 20 nm zu größeren Wellenlängen verschoben, wobei die bathochrome Verschiebung der β - und γ -Bande bei **3** geringfügig (3–5 nm) größer ist als bei **2**. Die ausgeprägte Schwingungsfeinstruktur der Naphthalin- α -Bande, die bei **2** noch weitgehend erhalten blieb, ist bei **3** vollkommen gelöscht. Außerdem ist die Extinktion der α -Bande bei **3** deutlich kleiner, so daß sie nur noch als Schulter der β -Bande zu erkennen ist. Mit dem Ziel, zwischen den Einflüssen von Deformation, transanularer π -Elektronen-Wechselwirkung und „Through-Bond-Interaction“ über die Brücken auf die elektronischen Eigenschaften differenzieren zu können,

werden derzeit Untersuchungen der Emissionsspektren und des angeregten Triplettzustands durchgeführt.

Wie hier gezeigt wurde, lassen sich kondensierte Arene ganz beträchtlich deformieren. Die Strukturen von **2** und **3** können auch als Indiz dafür gesehen werden, daß Moleküle wie C₆₀, das „Buckminsterfulleren“ oder „Fußballen“^[18], ohne weiteres stabil sein sollten, da zur Bildung dieses dreidimensionalen, kugelförmigen Clusters aus 60 sp²-hybridisierten Kohlenstoffatomen zwei jeweils benachbarte aromatische Sechsringe in ganz ähnlicher Weise wie die Naphthalineinheiten in **2** und **3** verbogen werden müssen.

Eingegangen am 21. März 1988 [Z 2669]

- [1] D. J. Cram, C. S. Montgomery, G. R. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 515; neuere Übersicht: S. M. Rosenfeld, K. A. Choe in P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld (Hrsg.): *Cyclophanes*, Vol. 1, Academic Press, New York 1983, S. 311.
- [2] K.-L. Noble, H. Hopf, L. Ernst, *Chem. Ber.* **117** (1984) 455; *ibid.* **117** (1984) 474, zit. Lit.
- [3] J. Hunger, C. Wolff, W. Tochtermann, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnerring, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2698.
- [4] Y. Tobe, K. Kakiuchi, Y. Odaira, T. Hosaki, Y. Kai, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 1376; J. Liebe, C. Wolff, C. Krieger, J. Weiss, W. Tochtermann, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4144; Y. Tobe, K. Ueda, K. Kakiuchi, Y. Odaira, *Angew. Chem.* **98** (1986) 364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 369; Y. Tobe, A. Nakayama, K. Kakiuchi, Y. Odaira, Y. Kai, N. Kasai, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 2639.
- [5] L. W. Jenneskens, F. J. de Kanter, P. A. Kraakman, L. A. M. Turenburg, W. E. Koolhaas, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, Y. Tobe, K. Kakiuchi, Y. Odaira, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 3716; Y. Tobe, T. Kaneda, K. Kakiuchi, Y. Odaira, *Chem. Lett.* **1985**, 1301; G. B. M. Kostermans, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 1095; *Tetrahedron* **43** (1987) 2955.
- [6] J. E. Rice, T. J. Lee, R. B. Remington, W. D. Allen, D. A. Clabo, Jr., H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 2902; vgl. auch N. L. Allinger, J. T. Sprangue, T. Lilje fors, *ibid.* **96** (1974) 5100; H. Schmidt, A. Schweig, W. Thiel, M. Jones, Jr., *Chem. Ber.* **111** (1978) 1958; L. Carbal leira, J. Casado, E. González, M. A. Ríos, *J. Chem. Phys.* **77** (1982) 5655; R. B. Remington, T. J. Lee, H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* **124** (1986) 199.
- [7] G. B. M. Kostermans, M. Bobeldijk, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 2471; T. Tsuji, S. Nishida, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1189.
- [8] Über [7](1,4)Naphthalinophane wird in [3] berichtet.
- [9] M. W. Haenel, *Chem. Ber.* **115** (1982) 1425; vgl. auch *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4191.
- [10] **2**: C₂₀H₁₈, P2₁2₁2₁, $a = 7.915(1)$, $b = 11.079(1)$, $c = 16.107(2)$ Å, $V = 1412.4$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.21$ g cm⁻³, $\mu(\text{Cu}_\text{Ka}) = 4.80$ cm⁻¹, 3397 gemessene Reflexe ($\pm h, +k, +l$), gemittelt zu 1712 unabhängigen Reflexen, davon 1478 beobachtet, 253 verfeinerte Parameter, $R = 0.081$, $R_w = 0.090$.
- [11] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53031, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] I. D. Reingold, W. Schmidt, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 2121; H. Heany, J. M. Jablonsky, C. T. McCarty, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1972**, 2903.
- [13] Nach Fraktionierung sowie Anreicherung durch HPLC konnten ¹H-NMR-spektroskopisch sieben Isomere von **6** identifiziert werden: R. Benn, A. Rufińska, G. Schroth, unveröffentlicht.
- [14] F. A. Davis, S. G. Yocklovich, G. S. Baker, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 97.
- [15] U. T. Rüegg, J. Rudinger, *Methods Enzymol.* **47** (1977) 111.
- [16] **3**: ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 7.21, 7.11, 6.90$ (ABC mit $J_{AB} = 8.4$, $J_{BC} \approx 0.5$ Hz, 6H; Naphthalin-H), 7.23, 6.75 (AB mit $J_{AB} = 10.0$ Hz, 4H; Olefin-H), 6.08, 6.04 (AA'BB', 4H; Benzol-H). – MS (70 eV): m/z 254 (100%, M⁺), 226 (23%). – UV (n-Hexan): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 229$ (4.41), 244 (sh, 4.17), 291 (3.67), 330 nm (sh, 2.41).
- [17] **3**: C₂₀H₁₄, P2₁/c, $a = 7.738(1)$, $b = 11.242(2)$, $c = 31.772(4)$ Å, $\beta = 94.34(1)^\circ$, $V = 2756.0$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber}} = 1.23$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo}_\text{Ka}) = 0.64$ cm⁻¹, 6627 gemessene Reflexe ($\pm h, +k, +l$), gemittelt zu 6211 unabhängigen Reflexen, davon 3038 beobachtet, 361 verfeinerte Parameter, $R = 0.065$, $R_w = 0.068$ [11].
- [18] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature (London)* **318** (1985) 162; D. J. Klein, W. A. Seitz, T. G. Schmalz, *ibid.* **323** (1986) 703.