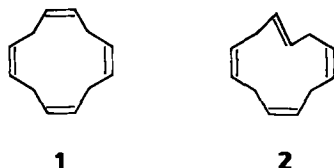


# all-cis-1,4,7,10-Cyclododecatetraen – Röntgenstrukturanalyse und Photoelektronenspektrum \*\*

Von Alfred Krause\*, Hans Musso †, Wilhelm Boland, Reinhart Ahlrichs\*, Rolf Gleiter\*, Roland Boese\* und Michael Bär

Kürzlich wurde die Titelverbindung **1** isoliert<sup>[1]</sup>, die neben dem Hauptprodukt **2** bei der intramolekularen Cyclisierung von all-cis-Dodeca-3,6,9-triendial unter McMurry-Bedingungen entsteht<sup>[2]</sup>. Nach vollständiger Abtrennung von **2** (farblose Flüssigkeit) kristallisiert der cyclische Kohlenwasserstoff **1** in farblosen Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 35.5 °C<sup>[3]</sup>. **1** ist als Tetrahomo-8 $\pi$ -System dann von besonde-



rem Interesse, wenn alle vier  $\pi$ -Bindungen so angeordnet sind, daß eine maximale Wechselwirkung gewährleistet ist. Diese Anordnung bietet die Kronenkonformation<sup>[4]</sup> **1a**, die nach Kraftfeldrechnungen (MM2)<sup>[5]</sup> um 17.6 kJ mol<sup>-1</sup> energieärmer als die Sesselkonformation **1b** vorausgesagt wird (Abb. 1). Die Röntgenstrukturanalyse von **1** bei 120 K<sup>[6]</sup> bestätigt die Konformation **1a** im Festkörper

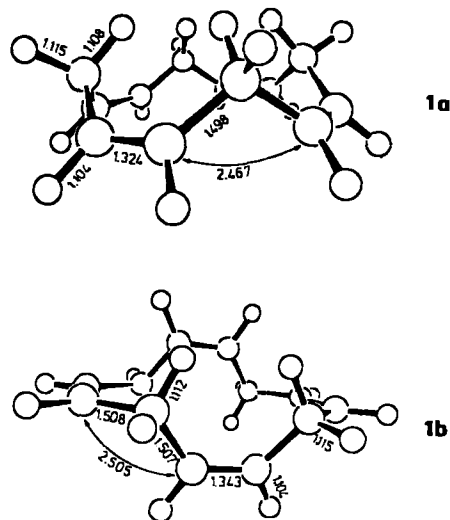


Abb. 1. MM2-optimierte Kronen- **1a** und Sesselkonformation **1b**; Abstände in Å. Berechnete Bildungsenthalpien  $\Delta H_f$  (Spannungsenergien  $SE$ ), jeweils in kJ mol<sup>-1</sup>: **1a**, 235.0(53.5); **1b**, 252.6(71.1).

[\*] Dipl.-Chem. A. Krause, Prof. Dr. H. Musso †, Prof. Dr. W. Boland, Institut für Organische Chemie der Universität Richard-Willstätter-Allee, D-7500 Karlsruhe  
Prof. Dr. R. Ahlrichs, Dipl.-Chem. M. Bär, Institut für Physikalische Chemie der Universität Richard-Willstätter-Allee, D-7500 Karlsruhe  
Prof. Dr. R. Gleiter, Institut für Organische Chemie der Universität Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1  
Dr. R. Boese, Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule Universitätsstraße 3-5, D-4300 Essen 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. A. Kuiper, P. Lang, E. Fischer, I. Süß, U. Tanger sowie A. Flatow danken wir für zahlreiche analytische und spektroskopische Daten.

(Abb. 2), wobei acht unabhängige Moleküle in der Raumgruppe  $Pbca$  kristallisieren und innerhalb der Ungenauigkeiten  $C_{4v}$ -Symmetrie haben. Die C=C-Bindungs-längen (Mit-

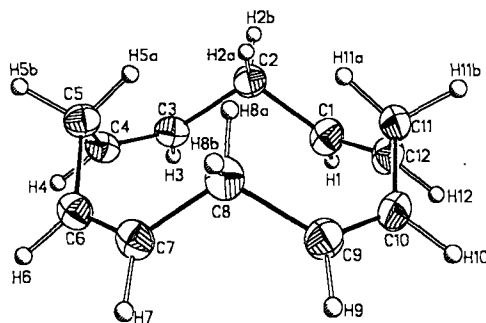


Abb. 2. Struktur von **1** im Kristall (unsystematisch nummeriert) [6]. Abstände [Å] und Winkel [°], Standardabweichung in Klammern: C1-C12 1.323(2), C3-C4 1.326(2), C6-C7 1.325(2), C9-C10 1.321(2), C1-C2 1.506(2), C2-C3 1.503(2), C4-C5 1.501(2), C5-C6 1.507(2), C7-C8 1.506(2), C8-C9 1.503(2), C10-C11 1.505(2), C11-C12 1.495(2); C2-C1-C12 127.1(1), C2-C3-C4 127.5(1), C5-C6-C7 127.2(1), C8-C9-C10 126.8(1), C3-C4-C5 127.3(1), C6-C7-C8 127.7(1), C9-C10-C11 127.5(1), C1-C12-C11 127.5(1), C1-C2-C3 111.7(1), C4-C5-C6 110.3(1), C7-C8-C9 112.0(1), C10-C11-C12 110.8(1); C1...C3 2.489(1), C4...C6 2.469(1), C7...C9 2.495(1), C10...C12 2.470(1).

telwert 1.324 Å) entsprechen ungefähr denen im planaren 1,4-Cyclohexadien **3** (1.318 Å)<sup>[7]</sup>, während die Einfachbindungen (Mittelwert 1.503 Å) etwas länger sind als in **3** (1.486 Å). Der Abstand der CH<sub>2</sub>-verbrückten sp<sup>2</sup>-Zentren beträgt im Mittel 2.48 Å. Infolge der Wechselwirkungen von benachbarten, zur Ringmitte ausgerichteten Wasserstoffatomen, die mit einem durchschnittlichen Abstand von 2.01 Å die Summe der van-der-Waals-Radien von 2.4 Å deutlich unterschreiten (die C-H Abstände wurden von den gefundenen Wasserstoffpositionen auf den Normwert von 1.09 Å expandiert) sind die C-C-C-Bindungswinkel sämtlich aufgeweitert (Mittelwerte: C(sp<sup>2</sup>)-C(sp<sup>2</sup>)-C(sp<sup>3</sup>) 127.4, C(sp<sup>2</sup>)-C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>3</sup>) 111.2°). Die intramolekularen Wasserstoffabstände stimmen mit denen von ab-initio-Rechnungen an **1a** (HF-SCF, dz-Basis)<sup>[8]</sup> erstaunlich gut überein, ebenso die Bindungslängen und -winkel (maximale Abweichung 0.007 Å bzw. 0.8°) sowie die Torsionswinkel (experimenteller Mittelwert C-C-C=C 117.3, C-C=C-C 1.9°, berechnet 116.5 bzw. 0°).

Das niedere „Homologe“ all-cis-1,4,7-Cyclononatrien **4**<sup>[9]</sup> liegt ebenfalls in der Kronenkonformation vor, und sein PESpektrum spricht für eine homokonjugative Wechselwirkung der drei Doppelbindungen<sup>[10]</sup>. Nach dem Konzept von Winstein et al.<sup>[11]</sup> ist **4** ein Trishomobenzol, jedoch sprechen neuere Untersuchungen gegen eine homoaromatische Stabilisierung des Grundzustands<sup>[12]</sup>. Homoantiaromatische Wechselwirkungen wurden im Monohomo-8 $\pi$ -elektronensystem von 3*H*-Cyclonona[def]biphenylen gefunden<sup>[13]</sup>. Daher war zu erwarten, daß **1a** als Tetrahomo-8 $\pi$ -elektronensystem destabilisiert sein sollte und somit **1b** energetisch günstiger werden sollte. Um eventuelle elektronische Wechselwirkungen in **1** festzustellen, wurde das He(I)-Photoelektronenspektrum<sup>[14]</sup> dieser Verbindung aufgenommen (vgl. Abb. 3 und Tabelle 1). Es zeigt eine breite Bande bei 8.9 eV mit einer Schulter bei 9.3 eV.

Aufgrund von semiempirischen (MINDO/3)<sup>[15]</sup> und ab-initio-Rechnungen (HF-SCF, dz-Basis)<sup>[8]</sup> an **1a** ordnen wir der ersten Bande (①, ②) vier Ionisationen aus den  $\pi$ -MOs 5b<sub>1</sub>, 11e und 5a<sub>1</sub> zu. Die geringe Halbwertsbreite (1 eV) dieser Bande spricht gegen eine homokonjugative Wechselwirkung. Eine ähnliche Bandenbreite wird für **2** gefunden ( $I_{v1} = 9.1$  eV). Die Resultate einer Populationsanalyse<sup>[16]</sup>

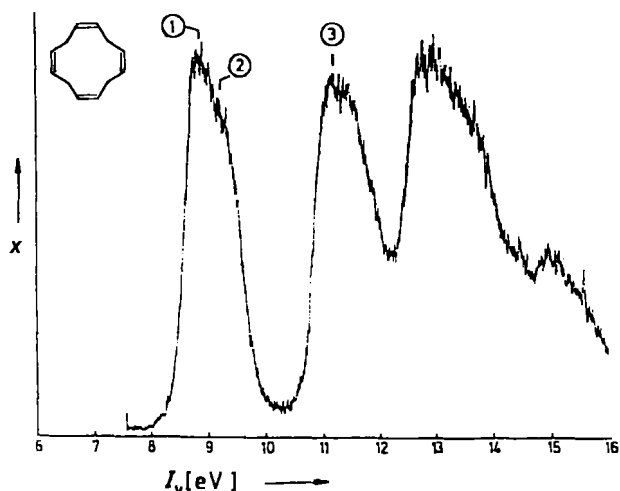


Abb. 3. PE-Spektrum von 1 [14].  $x$  = Zählrate.

Tabelle 1. Vergleich zwischen den gemessenen vertikalen Ionisierungsenergien  $I_{vj}$  [eV] und den berechneten Orbitalenergien  $\epsilon_j$  [eV] von 1.

	$I_{vj}$	Zuordnung	$-\epsilon_j$ (HF-SCF)	$-\epsilon_j$ (MINDO/3)
①	8.9	5 $b_1$	9.27	9.09
		11 $c$	9.43	9.29
②	9.3	5 $a_1$	9.85	9.46
		6 $b_2$	12.57	10.79
③	11.2	3 $a_2$	12.84	10.89
		10 $c$	12.99	10.90

für 1a,  $SEN(C1 \cdots C3) = 0.06$ , zeigen ebenfalls, daß eine signifikante Homokonjugation fehlt.

Unsere Untersuchungen zeigen, daß 1 im Gegensatz zu Cyclooctatetraen eine Konformation bevorzugt, bei der alle Doppelbindungen coplanar angeordnet sind. Wir schreiben dies der Abwesenheit einer homoantiaromatischen Destabilisierung zu.

### Experimentelles

15.76 g  $TiCl_3$  (102.5 mmol) und 18.7 g Zn/Cu-Paar werden unter Ar in 1000 mL Dimethoxyethan (DME) 3 h unter Rückfluß erhitzt; dann wird eine Lösung von 2.0 g (10.2 mmol) all-*cis*-Dodeca-3,6,9-triendial<sup>[1]</sup> in 800 mL DME innerhalb 40 h zugetropft, das Gemisch weitere 5 h unter Rückfluß gehalten und kalt über Florisil filtriert. Das Filtrat wird mit einer 20 cm-Vigreux-Kolonne auf 50 mL eingengt, mit 250 mL  $H_2O$  versetzt und mehrmals mit Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit  $H_2O$  gewaschen, über  $Na_2SO_4$  getrocknet und mit einer Kolonne auf ca. 5 mL eingengt. Nach Chromatographie an Kieselgel/Pentan (2:  $R_f = 0.38$ ; 1:  $R_f = 0.2$ ) und Abdestillieren des Lösungsmittels werden die angereicherten Fraktionen von 1 und 2 durch präparative Gaschromatographie<sup>[17]</sup> bei 115 °C (Injektor 200 °C) weiter gereinigt. Man erhält 150 mg (9.0 %) 2 (Retentionszeit 35 min) und 38 mg (2.3 %) 1 (Retentionszeit 45 min). Durch vorsichtige Sublimation von 1 bei Raumtemperatur/50 Torr erhält man farblose Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 35.5 °C (unkorrigiert).

Eingegangen am 17. Mai 1989 [Z 3343]

CAS-Registry-Nummern:

1, 112681-65-9; 2, 112790-14-4; all-*cis*-Dodeca-3,6,9-triendial, 112681-64-8.

[1] M. Brudermüller, H. Musso, *Angew. Chem.* 100 (1988) 267; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 298.

[2] J. E. McMurtry, M. P. Flemming, K. L. Kees, L. P. Krepski, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 3255.

[3] A. Krause, unveröffentlicht.

[4] J. Dale, *Top. Stereochem.* 9 (1976) 199.

[5] N. Burkert, N. L. Allinger, *ACS Monogr.* 177 (1982) 1.

[6] Kristallgröße  $0.59 \times 0.21 \times 0.20 \text{ mm}^3$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $Pbca$ ,  $a = 7.913(1)$ ,  $b = 14.569(2)$ ,  $c = 17.280(2) \text{ Å}$ ,  $V = 1992.2(4) \text{ Å}^3$ ,  $Z = 8$ , 120 K,  $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung,  $\rho_{\text{ber}} = 1.068 \text{ g cm}^{-3}$ , 2930 unabhängige

Reflexe, 2192 beobachtete Reflexe, 181 Parameter,  $R = 0.047$ ,  $R_w = 0.048$ ,  $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.0005 F^2$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53929, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[7] A. Jeffrey, J. Buschmann, C. W. Lehmann, P. Luger, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7218.

[8] Die Rechnungen wurden mit dem in Karlsruhe entwickelten DSCF-Programm auf einer IRIS-4D-Workstation von Silicon Graphics durchgeführt.

[9] K. G. Untch, R. J. Kurland, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 346; W. R. Roth, W. B. Bang, P. Göbel, R. L. Sass, R. B. Turner, A. P. Yü, *ibid.* 86 (1964) 3178.

[10] P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 1425.

[11] S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 6524; *Q. Revs. Chem. Soc.* 23 (1969) 141; P. Radlich, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1970) 344.

[12] J. F. Liebmann, L. A. Paquette, J. P. Peterson, D. W. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 8267; L. T. Scott, M. J. Cooney, D. W. Rogers, K. Dejnozka, *ibid.* 110 (1988) 7244; M. A. Miller, J. M. Schulman, R. L. Dish, *ibid.* 110 (1988) 7681; zit. Lit.

[13] C. F. Wilcox, D. A. Blain, J. Clardy, G. Van Duyne, R. Gleiter, M. Eckert-Maksic, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7693.

[14] Die He(I)-PE-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-PS-18-Spektrometer bei Raumtemperatur aufgenommen und mit Argon kalibriert.

[15] R. Bingham, M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1285; P. Bischof, *ibid.* 98 (1976) 6844.

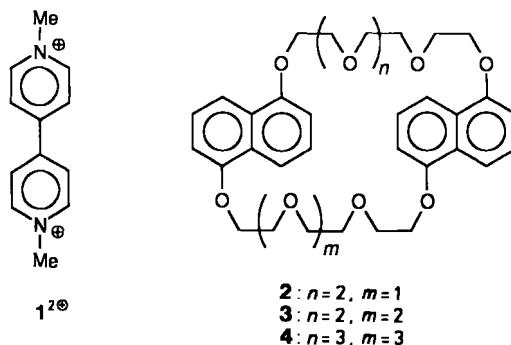
[16] R. Heinzmann, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* 42 (1976) 33.

[17] 20% Diethylenglycolsuccinat (DEGS) auf Chromosorb W-AW, 80–100 mesh,  $3m \times 3/8"$ .

## Ein polymolekularer Donor-Acceptor-Stapel\*\*

Von Jean-Yves Ortholand, Alexandra M. Z. Slawin, Neil Spencer, J. Fraser Stoddart\* und David J. Williams

Die Rolle der dispersiven Kräfte aufzuklären, die die Komplexierungsfähigkeit und die supramolekularen Strukturen makrocyclischer Rezeptoren aus  $\pi$ -elektronenreichen Aromaten und  $\pi$ -elektronenarmen Substraten (z. B. Parquat 1<sup>2+</sup>) bestimmen<sup>[1]</sup>, schien uns interessant. Wir entschlossen uns, sowohl die Ringgröße des Makrocyclus als auch den  $\pi$ -Donor zu variieren und die Auswirkungen davon zu untersuchen. Da die Komplexbildung unzweifelhaft von der Anwesenheit und der Anordnung der Aryl-Sauerstoffatome des  $\pi$ -Donors abhängt, haben wir untersucht, welchen Effekt es hat, wenn man in den makrocyclischen Polyether-Cyclophanen die Benzol- durch Naphthalin-Einheiten ersetzt.



[\*] Dr. J. F. Stoddart, J.-Y. Ortholand, Dr. N. Spencer  
Department of Chemistry, The University  
GB-Sheffield S3 7HF (UK)

A. M. Z. Slawin, Dr. D. J. Williams  
Chemical Crystallography Laboratory, Department of Chemistry,  
Imperial College  
GB-London SW7 2AY (UK)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den Agricultural and Food sowie den Science and Engineering Research Councils gefördert.