

[2.2](4,4')Azobenzolophan

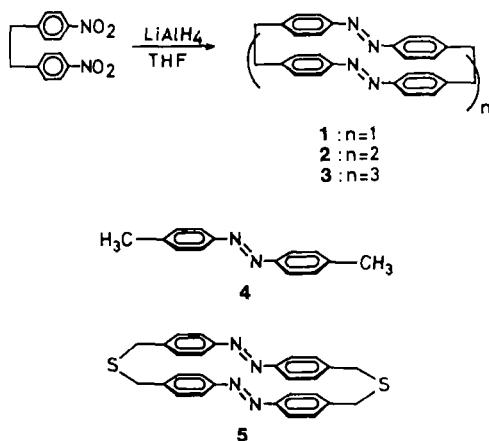
Von Nobuyuki Tamaoki*, Kenichi Koseki
und Tsuguo Yamaoka

Bei makrocyclischen Verbindungen mit zwei Azobenzoleinheiten im Ring hängt die Isomerisierungsgeschwindigkeit des Azobenzols auf der einen Seite von der *cis*- oder *trans*-Konfiguration des anderen ab. Nach Rau et al. verläuft die *cis/trans*-Isomerisierung einer Azobenzoleinheit des [3.3]Azobenzolophans **5** bei 25 °C 1000mal so schnell, wenn das gegenüberliegende Azobenzol *trans* anstelle *cis* konfiguriert ist^[11]. Je kürzer die Brücken zwischen den Azobenzoleinheiten sind, desto größer ist der Effekt auf die Isomerisierungsgeschwindigkeit der anderen Azobenzoleinheit. Im Extremfall (direkte Bindung der beiden Azobenzole) existiert möglicherweise aufgrund zu großer Spannungen keine *trans, cis*(*tc*)-Konfiguration.

Wir berichten hier über eine einfache Synthese von [2.2](4,4')Azobenzolophan **1**, über spektroskopische Hinweise auf eine deformierte Azobrücke bei **1** in Lösung und über die schnelle thermische Isomerisierung der *tc*- in die *tt*-Form.

Mehrere Azobenzolophane mit mehr als zwei Brückenatomen in beiden Brücken wurden synthetisiert^[1, 2], ebenso viele [2.2]- und [2.2.2]Cyclophane, wobei die Cyclisierung normalerweise durch die Brückenbildung erfolgte^[13]. Die Reaktionsbedingungen bei der Brückenbildung scheinen jedoch für die Azogruppe zu hart zu sein. Wir beschreiben einen Syntheseweg, bei dem sich der Azobenzolchromophor erst im letzten Schritt bildet, so daß diese Schwierigkeit umgangen wird^[4, 5].

Eine verdünnte Lösung von 1,2-Bis(4-nitrophenyl)ethan in THF wurde mit LiAlH₄ reduziert. Aus dem Reaktionsgemisch konnten die Makrocyclen **1–3** säulenchromatographisch isoliert werden.



Die spektroskopischen Daten der Verbindungen **1–3** und der Modellverbindung 4,4'-Dimethylazobenzol **4** sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die ¹H-NMR-Signale der Arenprotonen verschieben sich mit abnehmender Zahl an Azobenzoleinheiten zu höherem Feld. Dieser Befund ist verständlich, wenn man annimmt, daß die Azobenzoleinheiten in den Verbindungen **2** und **3** im Dreieck bzw. im Viereck angeordnet sind, während sie in **1** face to face ausgerichtet sind. In den Makrocyclen **1–3** wächst der Winkel zwis-

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Verbindungen **1–4**.

	$\pi \rightarrow \pi^*$ [a]		$n \rightarrow \pi^*$ [a]		¹ H-NMR [b]	
	$\varepsilon(\lambda_{\max} [\text{nm}])$	$\varepsilon/\text{Einheit}$	$\varepsilon(\lambda_{\max} [\text{nm}])$	$\varepsilon/\text{Einheit}$	CH ₂	Aren
1	41 300(328)	20 700	2400(462)	1200	3.07	6.79, 7.24
2	74 600(329)	24 900	2200(442)	750	3.08	6.98, 7.53
3	116 000(333)	29 000	3000(440)	750	3.06	7.03, 7.70
4	24 900(339)	24 900	880(442)	880	2.38	7.24, 7.76

[a] In Benzol. [b] δ -Werte in CDCl₃.

schen den Benzolringen, die durch Ethylenbrücken miteinander verknüpft sind, und die gegenseitige Beeinflussung durch Anisotropieeffekte nimmt infolgedessen ab^[16]. In den UV/VIS-Spektren wird der Extinktionskoeffizient ε für den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang pro Azobenzoleinheit mit abnehmender Azobenzolanzahl kleiner, während ε für den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang einer Azobenzoleinheit in **1** außergewöhnlich groß ist. Anhand von CPK-Modellen konnte dieses spektroskopische Verhalten gut über die gewinkelte Struktur der Azobenzoleinheiten erklärt werden, wie sie in Abbildung 1 gezeigt ist. In dieser Form kann das *n*-Orbital der Azogruppe besser mit dem π -Orbital überlappen^[7, 8].

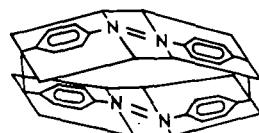


Abb. 1. Gewinkelte Struktur der Azobenzoleinheiten von **1**.

Bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 366 nm isomerisiert **1** wie Azobenzol in den photostationären Zustand, wobei 88 % der ursprünglichen Absorption bei 328 nm (λ_{\max} des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs) verschwinden und die Absorption bei 440 nm ($n \rightarrow \pi^*$ -Übergang) zunimmt. Dies bedeutet, daß mehr als 88 % der Verbindung **1** in der *tt*-Form photochemisch zur *cc*-Form isomerisieren. Der photostationäre Zustand kann durch langsame thermische Reaktion oder durch Belichtung mit $\lambda = 436$ nm wieder in den Ausgangszustand zurückgebracht werden. Wenn die Photoisomerisierung bei $\lambda = 366$ nm willkürlich unterbrochen wird, beobachtet man eine schnelle Änderung eines kleinen Anteils von **1** im Spektrum. Ein ähnliches Phänomen bei **5** wurde der thermischen Isomerisierung der *tc*- in die *tt*-Form zugeschrieben (*tc* \rightarrow *tt*)^[11]. UV-VIS-spektroskopisch bestimmte Daten der thermischen Isomerisierungen *tc* \rightarrow *tt* und *cc* \rightarrow *tc* in **1** sowie *c* \rightarrow *t* in **4** sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die thermische Isome-

Tabelle 2. Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter der thermischen Isomerisierung von **1** und **4** in Benzol.

Art der Isomerisierung	$k_{298} [\text{s}^{-1}]$	$E_a [\text{kcal mol}^{-1}]$	$\Delta S_{298}^* [\text{cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}]$
1	4.54×10^{-2}	14.0	-19.8
<i>cc</i> \rightarrow <i>tc</i>	4.53×10^{-6}	22.2	-10.5
4	4.53×10^{-6} [9]	21.7 [9]	-12.0 [9]

risierung von *tc* nach *tt* in **1** ist bei 25 °C 10 000mal so schnell wie die von *cc* nach *tc* in **1** oder von *c* nach *t* in **4**. Dieser Unterschied, der zehnmal so groß wie beim

[*] N. Tamaoki, Dr. K. Koseki, Prof. Dr. T. Yamaoka

Department of Image Science and Technology, Chiba University 1-33
Yayoi-cho, Chiba 260 (Japan)

[3.3]Azobenzolophan **5** ist, ist auf die äußerst geringe Aktivierungsenergie E_a der $tc \rightarrow tt$ -Isomerisierung in **1** zurückzuführen. Die tc -Form ist also um so instabiler, je kürzer die Ketten sind, die die beiden Azobenzoleinheiten miteinander verbinden.

Experimentelles

9.6 g (35 mmol) 1,2-Bis(4-nitrophenyl)ethan in 240 mL wasserfreiem THF wurden unter Stickstoff innerhalb 3 h in eine Suspension von 6.7 g (180 mmol) LiAlH_4 in 400 mL wasserfreiem THF getropft. Nach 21 h Rühren wurde vorsichtig mit 200 mL Wasser hydrolysiert, der Niederschlag wurde abfiltriert und THF aus dem THF/Wassergemisch abdestilliert. Ein weiterer, orangefarbener Feststoff, der im Wasser ausfiel, wurde durch Filtration abgetrennt und mit Dichlormethan extrahiert. Die Dichlormethanlösung wurde mit Wasser gewaschen und eingeeengt, der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Dichlormethan/Chloroform 1/1 v/v). Die Fraktionen mit den R_f -Werten 0.90, 0.86 und 0.81 wurden eingeeengt, aus Dichlormethan umkristallisiert und durch $^1\text{H-NMR}$ - und FD-MS-Analyse sowie zufriedenstellende Elementaranalysen als **3,2** bzw. **1** identifiziert [10]. **1**: 22 mg (0.30%), $F_p > 305^\circ\text{C}$, m/z 416 (M^+). **2**: 38 mg (0.52%), $F_p = 286\text{--}288^\circ\text{C}$, m/z 624 (M^+). **3**: 17 mg (0.23%), $F_p > 305^\circ\text{C}$, m/z 832 (M^+).

Eingegangen am 26. Juli 1989 [Z 3466]

- [1] a) D. Gräf, H. Nitsch, D. Ufermann, G. Sawitzki, H. Patzelt, H. Rau, *Angew. Chem.* **94** (1982) 385; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 373; b) H. Rau, E. Lüdecke, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1616.
- [2] a) H.-W. Losensky, H. Spelthann, A. Ehlen, F. Vögtle, J. Bargon, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1225; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1190; b) U. Funke, H.-F. Grützmacher, *Tetrahedron* **43** (1987) 3787; c) S. Shinkai, Y. Honda, Y. Kusano, O. Manabe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 848.
- [3] D. J. Cram, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 5691; V. Boekelheide, R. A. Hollins, *ibid.* **92** (1970) 3512.
- [4] Ähnliche Synthese von [2.2](4,4')Stilbenophan: D. Tanner, O. Wennerström, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 2313.
- [5] Synthese cyclischer Azoverbindungen durch Oxidation von Aminen: S. Shinkai, T. Minami, Y. Kusano, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 1851.
- [6] Ähnlich verhalten sich [2.2]Paracyclophan-Oligomere im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: I. Tabushi, H. Yamada, Y. Kuroda, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 1946.
- [7] In kristallinem **5** liegen die Atome der C=N=N-C-Einheit nicht in einer Ebene: G. Sawitzki, H. Rau, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 993.
- [8] Konformation von [2.2](4,4')Stilbenophan im Kristall: Y. Ito, S. Miyata, M. Nakatsuka, T. Saegusa, M. Takamoto, Y. Wada, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 375.
- [9] D. Schulte-Frohlinde, *Liebigs Ann. Chem.* **612** (1958) 138.
- [10] Elementaranalyse und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weisen darauf hin, daß **2** und **3** jeweils 0.5 mol CH_2Cl_2 /mol **2** bzw. **3** enthalten.

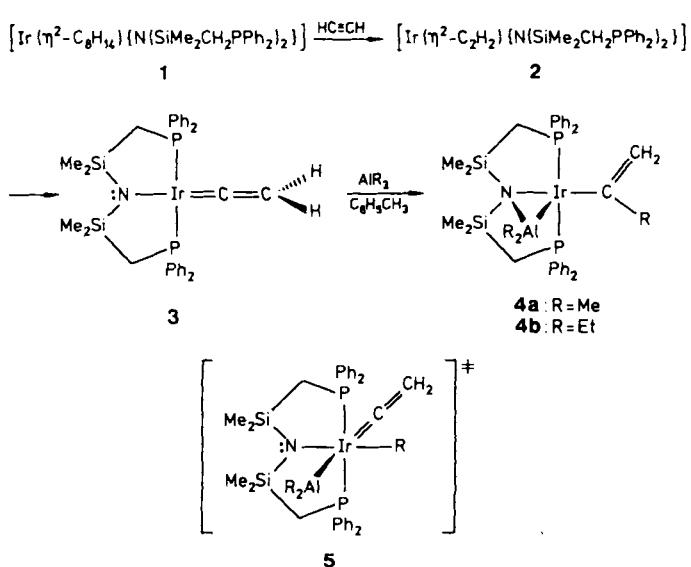
kurzlebig^[6]; sie können jedoch durch Koordination an Metallkomplexe ebenfalls stabilisiert werden. Etliche Vinylidenmetall-Komplexe und die Reaktivität der koordinierten Vinylidene wurden beschrieben^[7]. Abhängig vom L_nM -Fragment kann das α -C-Atom entweder nucleophil oder elektrophil angegriffen werden (vgl. **A**, **B**)^[8].



Wir berichten hier über eine neuartige Reaktion des komplexierten Vinylidens, bei der sich eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung bildet. Voraussetzung hierfür ist, daß das Metallzentrum des Komplexes koordinativ ungesättigt ist, so daß intramolekulare Insertionen von Elektrophilen gefördert werden.

Der orangerote Vinylideniridium-Komplex **3** wurde durch Addition von Acetylen an das Cyclooctenderivat **1**^[9] über das kurzlebige η^2 -Acetylenaddukt **2** hergestellt. Obwohl dieses nur spektroskopisch charakterisiert wurde, ist seine Identität zweifelsfrei erwiesen^[10]. **2** wandelt sich in Benzol oder Toluol innerhalb 24 h zum Vinylidenkomplex **3** um, ohne daß $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch Zwischenstufen nachweisbar sind. Charakteristisch für den Vinylidenkomplex ist ein Hochfeldtriplett bei $\delta = -3.53$ ($^4J_{\text{PH}} = 3.5$ Hz)^[11]; ähnliche Triplets weisen verwandte Vinylideniridium-Komplexe^[12] auf.

Bei Zugabe von Trimethyl- oder Triethylaluminium zu einer Lösung von **3** in Toluol ändert sich deren Farbe von rot nach orangegelb. Gemäß $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren entsteht jeweils nur ein Produkt. Durch Kristallisation aus Toluol/Hexan erhält man die neuen Komplexe **4a**, **b**^[13] in 70–80% Ausbeute (Schema 1).



Schema 1.

Kupplung eines Vinylideniridium-Komplexes mit Trialkylaluminium; Bildung einer C-C-Bindung durch intramolekulare Insertion eines Vinylidenliganden**

Von Michael D. Fryzuk *, Neil T. McManus, Steven J. Rettig und Graham S. White

Sehr reaktive organische Moleküle können durch Koordination an Metallatome stabilisiert werden^[1]. Hierzu zählen unter anderem Carbene^[2], Dehydrobenzole^[3], Cyclobutadiene^[4] und Thiocarbonyle^[5]. Vinylidene :C=CHR, Tautome terminaler Acetylene, sind bei normalen Temperaturen

[*] Prof. Dr. M. D. Fryzuk, Dr. N. T. McManus, Dr. S. J. Rettig [†], Dr. G. S. White

Department of Chemistry, University of British Columbia
2036 Main Mall, Vancouver, B.C., V6T 1Y6 (Kanada)

[†] Röntgenstrukturanalyse, UBC Crystallographic Service

[**] Diese Arbeit wurde vom NSERC (Kanada) Stipendium für M.D.F., Postdoktoranden-Stipendium für G.S.W.) gefördert. Wir danken der Firma Johnson-Matthey für Chemikalienspenden.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4a** ist strukturell mehrdeutig; bestimmte Signale lassen jedoch darauf schließen, daß AlMe_3 eine Methylgruppe auf den Vinylidenliganden über-