

Hohlräume sowie mit dem Auf/Abbau von H-Brücken-Netzwerken korreliert. Der Farbstoff eignet sich demnach gut für das Studium solcher Phänomene. Zur Zeit untersuchen wir seine Verwendung als Sensor für Mikrodomänen in biologischen Membranen.

Eingegangen am 18. Februar 1997 [Z 10134]

Stichworte: Cyclodextrine • Fluoreszenzspektroskopie • Nanokavitäten • Rotationsisomerie • Wasserstofftransfer

- [1] V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood, London, 1995, S. 288; V. Ramamurthy in *Photochemistry in Organized and Constrained Media* (Hrsg.: V. Ramamurthy), VCH Publishers, New York, 1991, S. 319; P. Bortolus, S. Monti, *Adv. Photochem.* **1996**, 21, 1.
- [2] D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1996**, 95, 2725.
- [3] A. Harada, L. Li, M. Kamachi, *Nature* **1993**, 364, 516.
- [4] M. J. Pregel, L. Jullien, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1695; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1637.
- [5] L. Jullien, J. Canceill, B. Valeur, E. Bardez, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2582; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2438.
- [6] Y. Kubo, S. Maeda, S. Tokia, M. Kubo, *Nature* **1996**, 382, 522.
- [7] G. Wenz, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 851; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 803.
- [8] G. S. Cox, N. J. Turro, *J. Photochem. Photobiol.* **1984**, 40, 185.
- [9] E. L. Roberts, J. Dey, I. M. Warner, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 19 681.
- [10] Y. H. Kim, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 15 670.
- [11] A. Douhal, F. Amat-Guerri, A. U. Acuña, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 76–80.
- [12] M. L. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 2703.
- [13] V. Guallar, M. Moreno, J.-M. Lluch, F. Amat-Guerri, A. Douhal, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 19 789.
- [14] A. Douhal, F. Lahmani, A. H. Zewail, *Chem. Phys.* **1996**, 207, 477 (Sonderausgabe).
- [15] A. Douhal, S.-K. Kim, A. H. Zewail, *Nature* **1995**, 378, 260.

Ein außerordentlich verdrehter, polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff**

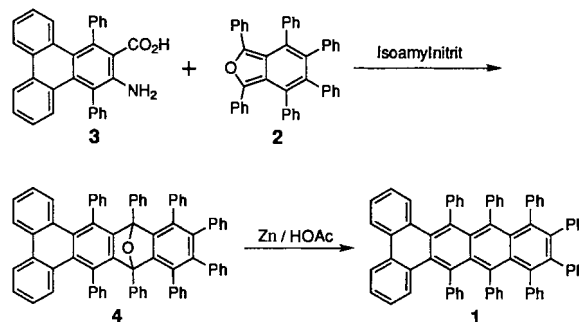
Xiaoxin Qiao, Douglas M. Ho und Robert A. Pascal, Jr.*

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) mit helicalen Verzerrungen der planaren Struktur zählen zu den ästhetisch reizvollsten Molekülen.^[1] In den letzten Jahren wurde eine Reihe von entlang ihrer Längsachse verdrehten PAKs und PAK-Derivate – im wesentlichen verdrehte aromatische Bänder – durch Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten in normalerweise planare PAKs synthetisiert.^[2, 3] So ist Anthracen ein planares Molekül, bei Decaphenylanthracen dagegen sind die beiden Enden um 63° gegeneinander verdreht.^[3] In keinem Fall überschreitet die Gesamtverdrehung für ein solches Molekül 70°, und wir fragten uns, welche Eigenschaften ein PAK haben würde, dessen Verdrehung mehr als 90° beträgt. Hier berichten wir über die Synthese und die kristallographische Charakterisierung von 9,10,11,12,13,14,15,16-Octaphenyldibenzo[*a,c*]naphthacen **1**, eines PAKs mit einer außergewöhnlichen Verdrehung der beiden Enden gegeneinander von 105°.

[*] Prof. R. A. Pascal, Jr., X. Qiao, Dr. D. M. Ho
Department of Chemistry
Princeton University
Princeton, NJ 08544 (USA)
Fax: Int. +609/2586746
E-mail: snake@chemvax.princeton.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert (Grant CHE-9408295).

Die Synthese von **1** ähnelt der von Decaphenylanthracen.^[3] Der kritische Schritt dabei ist die Addition eines hochsubstituierten Arins an Hexaphenylisobenzofuran **2** (Schema 1).^[3, 5]



Schema 1.

So wurde die Anthranilsäure **3**^[2d] in Gegenwart von **2** diazotiert und das resultierende Oxid **4** mit Zink in Essigsäure desoxygeniert, wobei **1** in 1.6% Gesamtausbeute erhalten wurde. Sowohl die Cycloaddition des Arins mit Isobenzofuran (15% Ausbeute) als auch die Desoxygenierung (11%) werden durch die starke sterische Hinderung beeinträchtigt. Dies ist der Grund für die niedrige Ausbeute dieser im Normalfall glatt verlaufenden Synthese.

Verbindung **1** ist ein oranger Feststoff, der im Gegensatz zu vielen anderen PAKs in einer Vielzahl organischer Lösungsmittel gut löslich ist. Aus Ethanol wurden orange Prismen erhalten, deren Röntgenstrukturanalyse zweifelsfrei die Struktur von **1** belegt (Abb. 1).^[6] Das Molekül befindet sich auf der kristallographischen C₂-Achse, so daß die Lagesymmetrie mit der erwar-

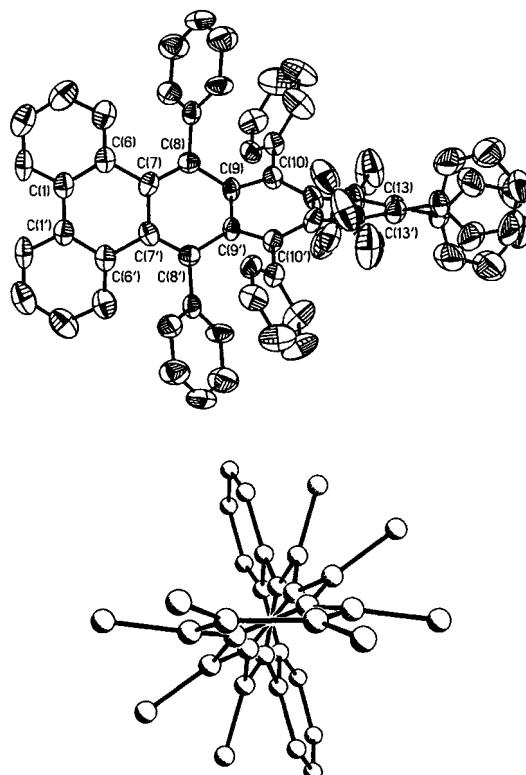
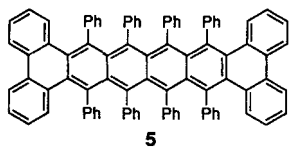


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (thermische Ellipsoide für 50% Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen, lediglich die ipso-Kohlenstoffatome der Phenylringe sind im unteren Bild gezeigt).

teten Molekülsymmetrie übereinstimmt. Die zentrale Naphthaceneinheit bildet ein gleichmäßig verdrilltes, aromatisches Band, dessen endständige Bindungen [C(1)-C(1') und C(13)-C(13')] um $105.4(8)^\circ$ gegeneinander verdreht sind. Die Verzerrung ist gleichmäßig auf die vier Benzolringe des Naphthacens mit Verdrillungen von $26.1(8)^\circ$, $28.7(8)^\circ$, $28.6(8)^\circ$ und $21.9(8)^\circ$ verteilt, so daß innerhalb des aromatischen π -Elektronensystems eine ausreichende Konjugation erhalten bleibt. In der Tat weicht das UV-Spektrum von **1** mit Absorptionsmaxima bei 496, 470 und 364 nm von dem der Kohlenwasserstoff-Stammverbindung Di-benzo[a,c]naphthacen nur geringfügig ab; die Banden zeigen jedoch eine Rotverschiebung von ca. 50 nm.^[9]

Verbindung **1** ist im festen Zustand sehr stabil. In einer offenen Kapillare auf 400°C erhitzte Kristalle erscheinen optisch mit Ausnahme einiger Risse sowie nach massenspektrometrischer und dünn-schichtchromatographischer Analyse unverändert. Konzentrierte Lösungen von **1** scheinen sich bei Raumtemperatur langsam zu zersetzen, jedoch sind die Faktoren, die diesem Vorgang zugrundeliegen, unklar. Dagegen erwies sich eine verdünnte Lösung von **1** (1.8×10^{-5} M in Dimethylsulf-oxid) nach spektrophotometrischer Untersuchung bei 50°C selbst in Gegenwart von Luft und HCl als unbegrenzt stabil, und eine NMR-Probe (1.6×10^{-3} M in CDCl_3) zeigte bei Raumtemperatur nach einer Woche keinerlei Zersetzung.

Mit der Synthese von **1** gelang ein neuer Rekord in der Verdrillung eines aromatischen π -Elektronensystems. Die 105° -Verdrillung der beiden Enden gegeneinander ist mehr als 1.5mal größer als in jedem bislang untersuchten PAK.^[10] Würde man zwei solche Moleküle an den geeigneten Stellen miteinander verknüpfen, so sollten sie zur Bildung eines polycyclischen, aromatischen Möbius-Bands geeignet sein. Außerdem ergeben AM1-Rechnungen^[12] für **1** eine Struktur, die mit der röntgenstrukturanalytisch ermittelten hervorragend übereinstimmt, und sie sagen für das Hexacen **5** eine Verdrillung von 178° voraus. Solche Verbindungen sind nunmehr keine unerreichbaren Synthesenziele mehr!



Experimentelles

1: Eine Lösung von **3** (0.530 g, 1.21 mmol) in 1,2-Dichlorethan (80 mL) wird tropfenweise zu einer Lösung von **2** (1.10 g, 1.92 mmol) und Isoamylnitrit (0.5 mL) in 1,2-Dichlorethan (55 mL) bei Rückflußtemperatur unter Argon gegeben. Nach 1 h wird die Lösung gekühlt und Ethanol (12 mL) sowie 1proz. NaOH (40 mL) zugesetzt. Das erhaltene Gemisch wird mit CHCl_3 (200 mL) extrahiert, die organische Phase mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und abschließend zur Trockene eingedunstet. Der Rückstand wird an Kieselgel chromatographiert (1:1-Hexangemisch/ CH_2Cl_2), dann 1:2-Hexangemisch/ CH_2Cl_2) und liefert **4** als cremefarbenen Feststoff (Ausb. 0.174 g); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 6.60–6.76 (m, 18 H), 6.80 (d, J = 8 Hz, 6 H), 6.86–7.03 (m, 16 H), 7.09 (t, J = 8 Hz, 2 H), 7.35 (t, J = 8 Hz, 2 H), 7.42 (d, J = 8 Hz, 2 H), 8.37 (d, J = 8 Hz, 2 H); FAB-MS: m/z (%) 953 (M^+ + H, 46), 849 (49), 662 (99), 575 (100). Ohne weitere Aufarbeitung wird **4** mit Zinkstaub (0.3 g) in Eisessig (50 mL) 5 h lang bei Rückflußtemperatur umgesetzt. Die Mischung wird heiß filtriert und nach Abkühlen mit Wasser versetzt. Der erhaltene orange Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen wird der Feststoff mit präparativer Dünnschichtchromatographie (Kieselgel; 2:1-Hexangemisch/ CH_2Cl_2) gereinigt und liefert reines **1** als orangen Feststoff (Ausb. 18.6 mg, 0.020 mmol, 1.6%); Schmp. $>400^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 6.19 (d, J = 8 Hz, 2 H), 6.26 (t, J = 7 Hz, 2 H), 6.37 (m, 4 H), 6.49 (m, 12 H), 6.61–6.84 (m, 18 H), 6.92 (m, 4 H), 7.06 (t, J = 7 Hz, 2 H), 7.20 (t, J = 8 Hz, 2 H), 8.02 (d, J = 8 Hz, 2 H); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3078, 3055, 3022, 1600, 1493, 1442 cm^{-1} ; UV (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 496 (3.69), 470 (3.78), 446 (sh, 3.68), 364 (4.78), 352 (sh, 4.69); FAB-MS: m/z (%) 937 (M^+ + H, 100), 460 (31).

Eingegangen am 2. Januar 1997 [Z 9954]

Stichworte: Arene • Aromatizität • Chiralität • Kohlenwasserstoffe • Polycyclen

- [1] K. P. Meurer, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **1985**, 127, 1–76.
- [2] a) R. A. Pascal, Jr., W. D. McMillan, D. Van Engen, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 5652–5653; b) R. A. Pascal, Jr., W. D. McMillan, D. Van Engen, R. G. Eason, *ibid.* **1987**, 109, 4660–4665; c) P. J. Fagan, M. D. Ward, J. V. Caspar, J. C. Calabrese, P. J. Krusic, *ibid.* **1988**, 110, 2981–2983; d) N. Smyth, D. Van Engen, R. A. Pascal, Jr., *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 1937–1940.
- [3] X. Qiao, M. A. Padula, D. M. Ho, N. J. Vogelaar, C. E. Schutt, R. A. Pascal, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 741–745.
- [4] Eine Verdrillung der beiden Enden gegeneinander (Definition siehe Anmerkung 17 in Lit. [26]) um mehr als 65° wurde kristallographisch nur bei drei aromatischen Polycyclen nachgewiesen: 9,18-Diphenyltetra-benz[a,c,h,j]anthracen (65.7°) [2a], dessen Bis(trifluormethyl)-Derivat (69.7°) [2b], und ein Tetrakis[η^5 -pentamethylcyclopentadienyl]ruthenium-Komplex von Rubren (67.3°) [2c].
- [5] W. Ried, K. H. Bonnighausen, *Liebigs Ann. Chem.* **1961**, 639, 61–67.
- [6] Eine $0.06 \times 0.08 \times 0.40$ mm große orange Nadel von **1** wurde für die Röntgenstrukturanalysen verwendet. Kristallstrukturdaten: $\text{C}_{74}\text{H}_{48}$, M = 937.12, orthorhombisch, $Pbcn$, a = 16.562(2), b = 17.796(2), c = 17.641(2) Å, V = 5199.6(10) Å³, Z = 4, ρ_{ber} = 1.197 g cm⁻³. Graphitmonochromator, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (λ = 0.71073 Å), 298 K, Siemens-P4-Diffraktometer, 4260 Reflexe ($3^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$, ω -Scan), 3406 unabhängige (R_{int} = 0.057), 831 mit $I > 2\sigma(I)$. Lorentz- und Polarisationskorrektur, keine Absorptions- und Extinktionskorrektur. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXTL [7]) und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert (SHELXL-93 [8]). Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome wurden auf ihren Bindungspartnern reitend mit isotropen Temperaturfaktoren miteinbezogen [$U(\text{H})$ = 1.2 U(C)]. Die Verfeinerung konvergierte bei $R(F)$ = 0.047, $wR(F^2)$ = 0.032 und S = 1.07 für 831 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, und $R(F)$ = 0.237, $wR(F^2)$ = 0.049 und S = 0.67 für 3406 unabhängige Reflexe und 334 Variable. Die Restelektronendichte lag zwischen -0.15 und 0.17 eÅ⁻³. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary Publication No. CCDC-100 115“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336 033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [7] G. M. Sheldrick, SHELXTL, Version 4.2, Siemens Analytical X-ray Instruments, Madison, Wisconsin, USA, **1991**.
- [8] G. M. Sheldrick, SHELXL-93. Program for the Refinement of Crystal Structures. Universität Göttingen, Deutschland, 1993.
- [9] a) E. Clar, *Chem. Ber.* **1948**, 81, 253–269. b) E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons*, Vol. 1, Academic Press, London, **1964**, S. 407.
- [10] Enantiomerenreines **1** könnte eine außergewöhnliche optische Aktivität aufweisen. Es wurde bislang kein Versuch zur Racematspaltung von **1** unternommen. Ein 500 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1** zeigt im chiralen Lösungsmittelgemisch d -Trifluormethylbenzylalkohol/Deuterochloroform (1:2) eine Verbreiterung der Signale, jedoch keine eindeutige Aufspaltung in die Teilspektren der Enantiomere, was eine signifikante Racemisierungsbarriere nahelegt. Die bisher bekannten, um ihre Längsachse verdrillten aromatischen Polycyclen lieferten Hinweise auf eine hohe konformative Flexibilität, hatten nur niedrige Racemisierungsbarrieren, und keine der Verbindungen konnte in die Enantiomere getrennt werden [2b, 3, 11].
- [11] K. Shibata, A. A. Kulkarni, D. M. Ho, R. A. Pascal, Jr., *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 428–434.
- [12] M. J. S. Dewar, E. G. Zebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3902–3909.