

## Cyclophane

### Synthese von Beltenen durch Umsetzung von 5,6,11,12-Tetradehydoribenzocycloocten mit Derivaten von $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ <sup>\*\*</sup>

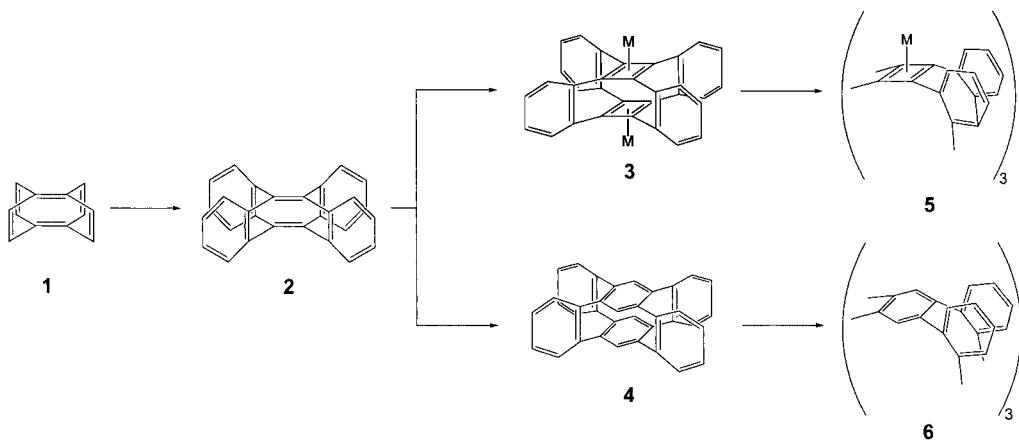
Björn Hellbach, Frank Rominger und Rolf Gleiter\*

[1.1]- und [0.0]-verbrückte Paracyclophane sind wegen ihrer Spannungsenergien und ihrer stark deformierten  $\pi$ -Systeme von großem Interesse in der Chemie.<sup>[1]</sup> Das Tricyclohexaen **1** kann entweder als ein Superphan aufgefasst werden,<sup>[2]</sup> bei dem Ethylen als  $\pi$ -System fungiert, oder als ein [0.0]-Paracyclophan (Schema 1). Die Struktur des Hexaens **1** kann erweitert werden, indem man die peripheren Doppelbindungen formal durch vier Benzolringe ersetzt, sodass man zu dem Tetradehydoribenzocycloocten **2** gelangt.<sup>[3]</sup> Die zentrale Doppelbindung kann durch ein cyclisch konjugiertes  $\pi$ -System ersetzt werden, wobei sich im Falle einer metallstabilisierten Cyclobutadieneinheit die Verbindung **3** ergibt und im Falle eines Benzolrings das vierfach benzanellierte 1,2,4,5-Cyclophan **4**, über dessen Synthese und strukturelle Eigenschaften vor kurzem berichtet wurde (Schema 1).<sup>[4]</sup> Eine Erweiterung der Bausteine um zwei *ortho*-substituierte Benzolringe und ein konjugiertes System führt zu konjugierten Belteten (wie bei **5** und **6** angedeutet).<sup>[1a,5]</sup> Hier berichten wir über die Synthese von vier Analoga von Verbindung **5**, die ausschließlich aus anellierten, konjugierten Vier- und Achtringen bestehen. Es handelt sich um die ersten synthetisierten Beispiele für echte Beltene.

Aus unseren früheren Arbeiten über nichtkonjugierte gürtelförmige Makrocyclen war uns bekannt,<sup>[6]</sup> dass hochgespannte cyclische Diine mit  $[\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  ( $\text{Cp}$  = Cyclopentadienyl) bevorzugt unter Tri- oder Tetramerisierung reagieren, wie man am Beispiel der Reaktion von **7** zu **8** (Schema 2) erkennen kann.<sup>[6]</sup> Erst durch Umsetzung von **7** mit  $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  ( $\text{Cp}^*$  = Pentamethylcyclopentadienyl) konnte eine Dimerisierung zu dem entsprechenden Superphan erzwungen werden.<sup>[6]</sup> Dieses Ergebnis wurde durch den größeren sterischen Anspruch des  $\text{Cp}^*$ - gegenüber dem  $\text{Cp}$ -Liganden erklärt. Ausgehend von den Ergebnissen dieser Experimente folgerten wir, dass die Reaktion des gespannten Cyclodiins **9**<sup>[7]</sup> mit  $[\text{CpCoL}_2]$  möglicherweise zu Tri- und Tetrameren führen könnte. Tatsächlich wurde nach dreitägiger Bestrahlung von **9** mit Licht der Wellenlänge 254 nm in Gegenwart von  $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$  in Decalin ein gelber Feststoff in 14% Ausbeute erhalten (Schema 3). Die Entstehung des

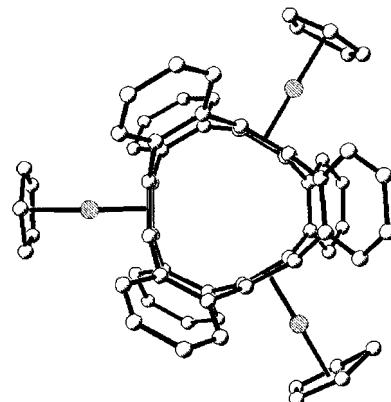
[\*] Dipl.-Chem. B. Hellbach, Dr. F. Rominger, Prof. Dr. R. Gleiter  
Organisch-Chemisches Institut  
Universität Heidelberg  
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)  
Fax: (+49) 6221-54-4205  
E-mail: rolf.gleiter@urz.uni-heidelberg.de

[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Universität Heidelberg für die finanzielle Unterstützung. B.H. dankt J. Nägele, M. Angelmahr und A. Kroscky für die präparative Unterstützung sowie C. Bleiholder für die Durchführung der Rechnungen.

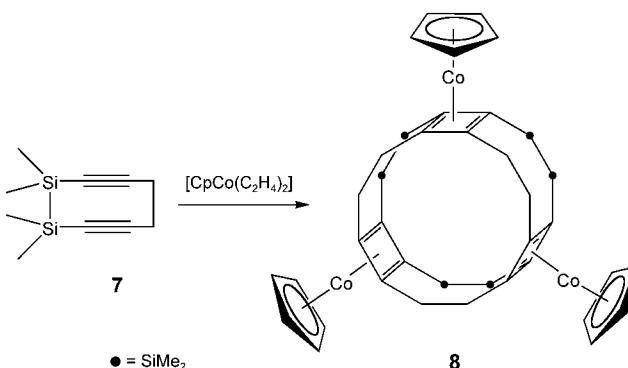


**Schema 1.** Zusammenhänge zwischen den Strukturen von **1**, der Phane **2–4** und der Beltene **5** und **6**.

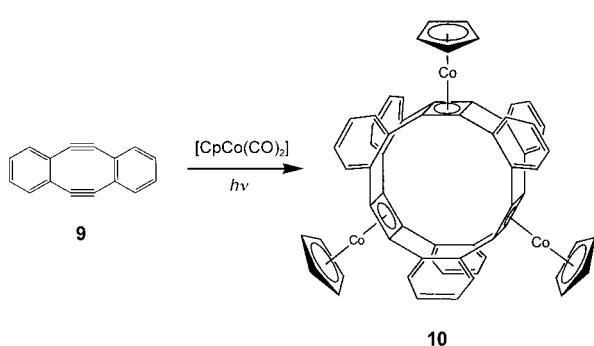
trimeren Produkts **10** konnte anhand der spektroskopischen Daten (siehe Experimentelles), des massenspektrometrisch bestimmten Molekulargewichts und durch eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[8]</sup> (Abbildung 1) belegt werden. Aus den NMR-Daten (drei Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, fünf im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum) lässt sich eine  $D_{3h}$ -Symmetrie für **10** in Lösung ableiten. Der Befund wird durch die röntgenstrukturanalytischen Daten gestützt. Die Struktur im Kristall lässt erkennen, dass die Substituenten am Cyclobutadienring um etwa 11° aus der Ringebene, weg von der {CpCo}-Einheit gebogen sind. Die Phenylengriffe sind entlang der C-C-



**Abbildung 1.** Kugel-Stab-Modell von **10**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersicht wegen weggelassen.



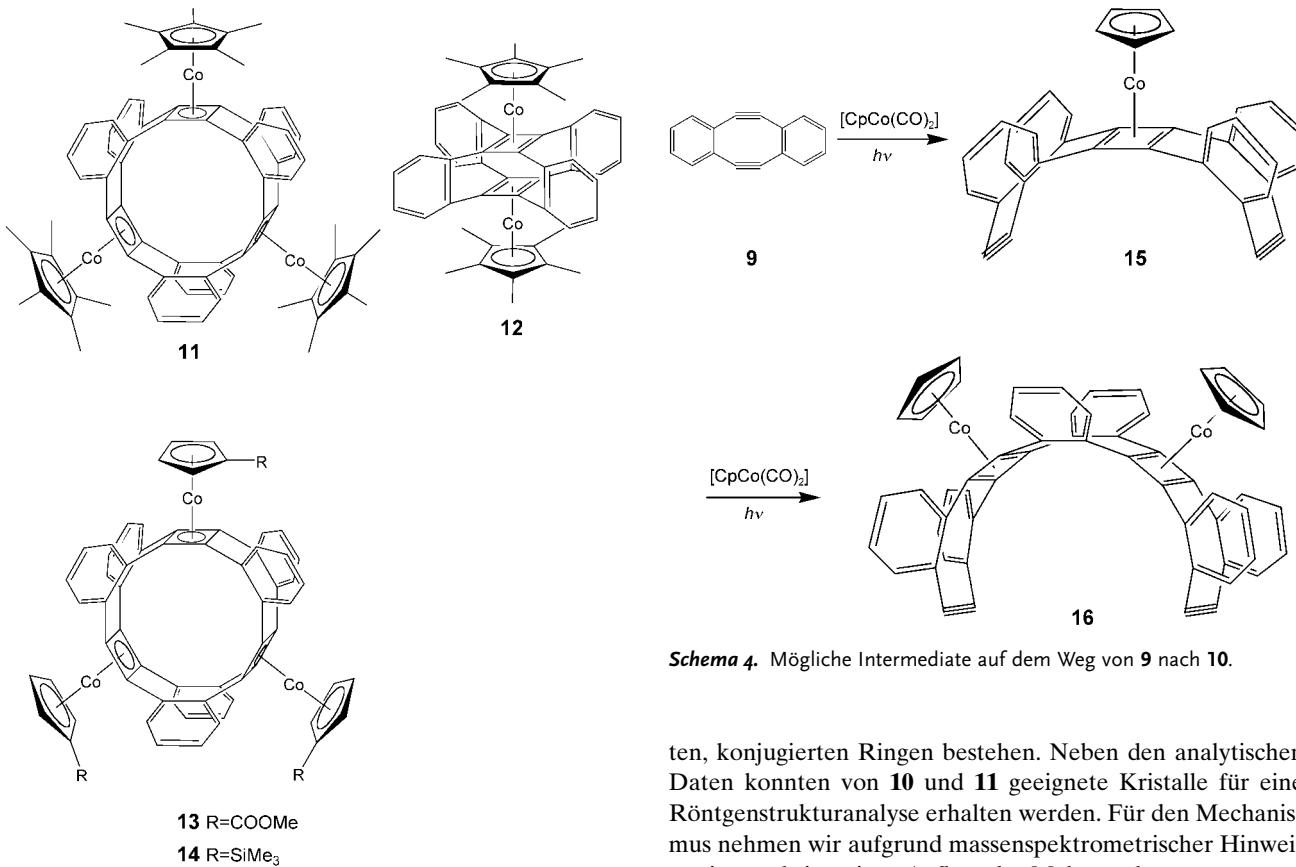
**Schema 2.** Synthese der gürtelförmigen Spezies **8**.



**Schema 3.** Synthese des Beltens **10**.

Bindung um ca. 60° aus der Cyclobutadienebene gedreht. Dieser Winkel ist weitaus größer als beim {CpCo}-stabilisierten Tetraphenylcyclobutadien, bei dem die Phenylengruppen zwischen 32° und 42° gegen die Cyclobutadienebene verdreht sind.<sup>[9]</sup> Wegen dieser starken Verdrillung in **10** lässt sich eine nur schwache Wechselwirkung zwischen den Cyclobutadienringen über die Benzolbrücken vermuten. Der mittlere Abstand zwischen den Zentren der Cyclobutadienringe und dem Mittelpunkt von **10** beträgt 2.1 Å, woraus sich für den inneren Durchmesser ein Wert von etwa 4.2 Å ergibt. Mögliche Wechselwirkungen zwischen den {CpCoCb}-Einheiten in **10** wurden in cyclovoltammetrischen Studien untersucht; diese zeigten ein irreversibles System an.<sup>[10]</sup>

Durch Verwendung von  $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})_2]$  anstelle von  $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$  wurde versucht, eine Dimerisierung des cyclischen Diins **9** zu dem Superphan **12** zu erzielen. Auch in diesem Fall wurde als Hauptprodukt das Trimer **11** isoliert. Das Dimer **12** wurde durch massenspektrometrische Messungen als Nebenprodukt identifiziert, konnte bisher allerdings nicht isoliert werden. Bemerkenswert ist, dass **11** mit einer für Eintopf-Trimerisierungen relativ hohen Ausbeute von 41 % entsteht. Von **11** wurden geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten, wobei die erhaltenen



**Schema 4.** Mögliche Intermediate auf dem Weg von **9** nach **10**.

ten, konjugierten Ringen bestehen. Neben den analytischen Daten konnten von **10** und **11** geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Für den Mechanismus nehmen wir aufgrund massenspektrometrischer Hinweise einen schrittweisen Aufbau der Makrocyclen an.

## Experimentelles

Die Reaktionen wurden unter Argon in trockenen, sauerstofffreien Apparaturen durchgeführt. Decalin wurde über Natrium getrocknet und unter Argon direkt in die Apparaturen eindestilliert.  $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$  und seine Derivate wurden nach literaturbekannten Methoden präpariert.<sup>[14–16]</sup>

Allgemeines Syntheseprotokoll: In einer 250-mL-Bestrahlungsapparatur wird **9** (0.72 mmol) in Decalin (225 mL) gelöst. Nach Zugabe von  $[\text{CpRCo}(\text{CO})_2]$  (1.60 mmol) wird auf 0–5°C gekühlt und die Reaktionslösung unter starkem magnetischem Rühren drei Tage bestrahlt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Dichlormethan).

**10:** dünne gelbe Plättchen; 14% Ausbeute;  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.19$  (s, 15H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 7.08 (t,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 4.41$  Hz, 12H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.69 ppm (t,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 4.23$  Hz, 12H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 82.37$  ( $\text{C}_{\text{Cb}}$ ), 82.58( $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 126.88 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 131.70 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 133.93 ppm ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ); MS (FAB+):  $m/z = 973$  [ $M^++\text{H}$ ], 972 [ $M^+$ ]; HR-MS ( $\text{C}_{63}\text{H}_{39}\text{Co}_3$ ): ber. 972.1047, gef. 972.1094.

**11:** gelbe Kristalle; 41% Ausbeute;  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.87$  (s, 45H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 6.94 (m, 12H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.37 ppm (t, 12H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11.21$  ( $\text{CH}_3$ ), 78.70 ( $\text{C}_{\text{Cb}}$ ), 90.47 ( $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 125.28 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 129.93 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 134.52 ppm ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ); MS (FAB+):  $m/z = 1183$  [ $M^++\text{H}$ ], 1182 [ $M^+$ ]; HR-MS ( $\text{C}_{78}\text{H}_{69}\text{Co}_3$ ): ber. 1182.3395, gef. 1182.3379.

**13:** gelber Feststoff; 12% Ausbeute;  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.48$  (s, 9H,  $\text{H}_{\text{methyl}}$ ), 5.10 (m, 6H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 5.73 (m, 6H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 7.91 (m, 12H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.54 ppm (m, 12H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 51.59$  ( $\text{CH}_3$ ), 83.65 ( $\text{C}_{\text{Cb}}$ ), 83.83 ( $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 86.92 ( $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 86.94 ( $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 127.34 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 131.38 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 132.58 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 168.10 ppm ( $\text{C}_{\text{CO}}$ ); MS (FAB+):  $m/z = 1147$  [ $M^++\text{H}$ ], 1146 [ $M^+$ ]; HR-MS ( $\text{C}_{69}\text{H}_{45}\text{O}_6\text{Co}_3$ ): ber. 1146.1212, gef. 1146.1274.

**14:** gelber Feststoff; 8 % Ausbeute;  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.23$  (s, 27H,  $\text{H}_{\text{TMS}}$ ), 4.99 (m, 6H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 5.29 (m, 6H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 6.94 (m, 12H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.56 ppm (m, 12H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.68$  ( $\text{C}_{\text{TMS}}$ ), 77.36 ( $\text{C}_{\text{Cb}}$ ), 82.10 ( $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 86.96 ( $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 87.18 ( $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 126.55 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 131.89 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 133.76 ppm ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ); MS (FAB +):  $m/z = 1189$  [ $M^+ + \text{H}$ ], 1188 [ $M^+$ ]; HR-MS ( $\text{C}_{72}\text{H}_{63}\text{Si}_3\text{Co}_3$ ): ber. 1188.3033, gef. 1188.2197.

Eingegangen am 25. Mai 2004,  
veränderte Fassung am 7. Juli 2004

**Stichwörter:** Alkine · Beltene · Cobalt · Cyclobutadiene · Phane

- [1] Übersichten: a) R. Herges in *Modern Cyclophane Chemistry* (Hrsg.: R. Gleiter, H. Hopf), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 337–357; b) T. Tsuji in *Modern Cyclophane Chemistry* (Hrsg.: R. Gleiter, H. Hopf), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 81–104; c) H. Hopf in *Classics in Hydrocarbon Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [2] Übersichten: a) R. Gleiter, D. Kratz, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 311–318; b) R. Gleiter, R. Roers in *Modern Cyclophane Chemistry* (Hrsg.: R. Gleiter, H. Hopf), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 159–188.
- [3] R. L. Viaattene, F. D. Greene, L. D. Cheung, R. Majeste, L. M. Trefonas, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4342–4343.
- [4] M. Brettreich, M. Bendikov, S. Chaffins, D. F. Perepichka, O. Dautel, H. Duong, R. Helgeson, F. Wudl, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3840–3843; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3688–3691.
- [5] R. W. Alder, R. B. Sessions, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1985**, 1849–1854.
- [6] G. Haberhauer, F. Rominger, R. Gleiter, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3632–3534; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3376–3377.
- [7] A. Orita, D. Hasegawa, T. Nakano, J. Otera, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2000–2004.
- [8] Kristallstrukturanalyse von **10**: gelbe Plättchen, Kristallgröße  $0.24 \times 0.13 \times 0.03 \text{ mm}^3$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $Pca2_1$ ,  $Z = 16$ ,  $a = 19.213(2)$ ,  $b = 41.880(5)$ ,  $c = 24.773(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 19933(4) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho = 1.535 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\Theta_{\max} = 20.98^\circ$ ,  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $T = 100(2) \text{ K}$ ,  $0.3^\circ$ - $\Omega$ -Scans mit CCD-Flächendetektor; insgesamt wurden 103585 Reflexe gemessen, davon 21169 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.2237$ ), 12575 mit  $I > 2\sigma(I)$ ; Lorentz- und Polarisationskorrektur; numerische oder empirische Absorptionskorrekturen mit SADABS<sup>[17]</sup>,  $\mu = 1.27 \text{ mm}^{-1}$ ,  $T_{\min} = 0.75$ ,  $T_{\max} = 0.96$ , Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung gegen  $F^2$  (full matrix least squares) mit SHELXTL-PLUS (5.10),<sup>[18]</sup> 1244 Parameter verfeinert, Wasserstoffatome wurden an konstruierten Positionen berücksichtigt, Flack-Parameter (Absolutstruktur) 0.45(4), Goodness-of-fit 1.01 für die beobachteten Reflexe,  $R$ -Werte mit  $R(F) = 0.115$ ,  $wR(F^2) = 0.268$  für die beobachteten Reflexe, max. Restelektronendichte zwischen  $-1.38$  und  $2.56 \text{ e \AA}^{-3}$  (sehr nahe an den Co-Zentren und daher ohne chemische Bedeutung).
- [9] M. D. Rausch, G. F. Westover, E. Mintz, G. M. Reisner, I. Bernal, A. Clearfield, J. M. Troup, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2605–2615.
- [10] Die CV-Messungen wurden mit einem PGStat-20-Potentiostat (Metrohm) durchgeführt. Als Arbeitselektrode fungierte eine Glassy-Carbon-Scheibenelektrode von Metrohm ( $\varnothing = 3 \text{ mm}$ ). Die Ag/AgCl-Referenzelektrode war durch eine feinporöse Fritte und eine Kapillare von der Messlösung getrennt. Als Elektrolyt fungierte eine 0.1M Lösung von  $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$  in Dichlormethan. Die beiden angegebenen Potentiale beziehen sich auf das Redoxpaar Ferrocen/Ferricinium als interner Standard, dessen Wert auf 0.00 V festgesetzt wurde. Bezogen auf die gesättigte Ag/AgCl-Elektrode müssen jeweils 460 mV (für Dichlormethan-Lösungen) hinzugaddiert werden. Der Spannungs-
- vorschub bei den Messungen wurde zwischen 50 und 900 mVs<sup>-1</sup> variiert. Die Messgenauigkeit beträgt  $\pm 10 \text{ mV}$ .
- [11] Kristallstrukturanalyse von **11**: gelbe Kristalle, Kristallgröße  $0.36 \times 0.18 \times 0.12 \text{ mm}^3$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/m$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 18.9214(2)$ ,  $b = 21.0375(2)$ ,  $c = 16.0400(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 6330.45(10) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho = 1.420 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\Theta_{\max} = 25.35^\circ$ ,  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $T = 200(2) \text{ K}$ ,  $0.3^\circ$ - $\Omega$ -scans mit CCD-Flächendetektor; insgesamt wurden 28319 Reflexe gemessen, davon 5974 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.0400$ ), 4658 mit  $I > 2\sigma(I)$ ; Lorentz- und Polarisationskorrektur; numerische und empirische Absorptionskorrekturen mit SADABS<sup>[17]</sup>,  $\mu = 0.99 \text{ mm}^{-1}$ ,  $T_{\min} = 0.72$ ,  $T_{\max} = 0.89$ , Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung gegen  $F^2$  (full-matrix-least-squares) mit SHELXTL-PLUS (5.10),<sup>[18]</sup> 413 Parameter verfeinert, Wasserstoffatome wurden an konstruierten Positionen berücksichtigt, Goodness-of-fit 1.03 für die beobachteten Reflexe,  $R$ -Werte mit  $R(F) = 0.038$ ,  $wR(F^2) = 0.096$  für die beobachteten Reflexe, max. Restelektronendichte zwischen  $-0.72$  und  $0.41 \text{ e \AA}^{-3}$ . CCDC-246249 (**10**) und -246377 (**11**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [12] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 8822–8824.
- [13] W. J. Hehre, R. F. Steward, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 2657–2664; J. B. Collins, P. von R. Schleyer, J. S. Binkley, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 5142–5151.
- [14] M. D. Rausch, R. A. Genetti, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3888–3897.
- [15] T. Dooley, G. Fairhurst, C. D. Chalk, K. Tabatabaiyan, C. With, *Transition Met. Chem.* **1978**, *3*, 299.
- [16] W. P. Hart, D. W. Macomber, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1196–1198.
- [17] G. M. Sheldrick, Bruker Analytical X-ray-Division, Madison, Wisconsin, **2001**.
- [18] G. M. Sheldrick, Bruker Analytical X-ray-Division, Madison, Wisconsin, **1997**.