

- [181] R. J. H. Clark, V. B. Croud, M. Kurmoo, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2499.
[182] S. D. Allen, R. J. H. Clark, V. B. Croud, M. Kurmoo, *Philos. Trans. R. Soc. London A* 314 (1985) 131.
[183] R. J. H. Clark, V. B. Croud, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 588.
[184] R. J. H. Clark, M. Kurmoo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 79 (1983) 519.
[185] U. Fürholz, H.-B. Bürgi, F. E. Wagner, A. Stebler, J. H. Ammeter, E. Krausz, R. J. H. Clark, M. J. Stead, A. Ludi, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 121.
[186] R. S. Armstrong, J. K. Beattie, P. del Favero, V. M. Ellis, N. S. Hush, *Inorg. Chim. Acta* 89 (1984) L33.
[187] M. Gouterman in D. Dolphin (Hrsg.): *The Porphyrins*, Vol. 3, Academic Press, New York 1978, S. 1.
[188] J. A. Shelnutt, L. D. Cheung, R. C. C. Chang, N.-T. Yu, R. H. Felton, *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 3387.
[189] P. M. Champion, A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 1110; 72 (1980) 6498.
[190] J. A. Shelnutt, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 3948.
[191] J. A. Shelnutt, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 6644.

ZUSCHRIFTEN

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

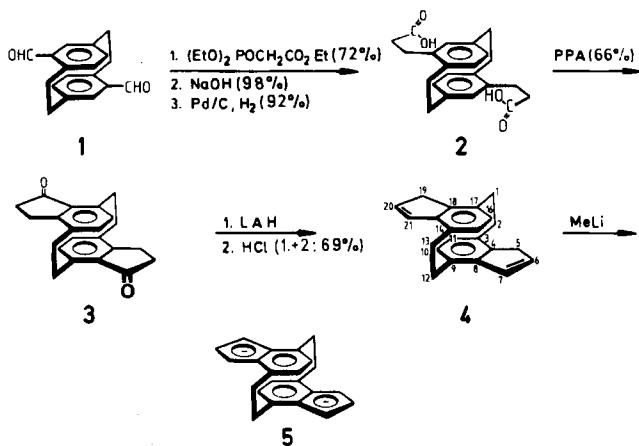
[2.2]Indenophan-Dianion, ein neues zweilagiges Dianion

Von Ron Frim, Friedrich-Wilhelm Raulfs, Henning Hopf* und Mordecai Rabinovitz*

[2.2]Paracyclophane sind aromatische Kohlenwasserstoffe mit besonderen sterischen und elektronischen Eigenschaften. Die beiden π -Elektronensysteme durchdringen sich gegenseitig, so daß sich diese Arene verhalten, als hätten sie nur ein einziges π -System^[1-3]. Paracyclophan-Anionen sind wegen der elektronischen Wechselwirkung zwischen eng benachbarten anionischen Untereinheiten gleichfalls von Interesse. Anionische Paracyclophane sind bereits früher studiert worden^[4]; insbesondere hat Haenel^[5] Darstellung und ^1H -NMR-Spektren von *syn*- und *anti*-[2.2](2,7)Fluorenophanen beschrieben. Über ^{13}C -NMR-Spektren dieser Spezies ist hingegen nichts bekannt^[6]. Wir berichten hier über Darstellung sowie ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des Dianions des [2.2]Indenophans **5** sowie des Monoanions des [2.2]Benzoindenophans **7**. Dies ist die erste detaillierte Untersuchung der Eigenschaften von doppelagigen Mono- und Dianionen.

Die Synthese des [2.2]Indenophans **4** geht vom Dialdehyd **1**^[7c] aus, der durch Wittig-Horner-Kettenverlängerung, Verseifung und katalytische Hydrierung in die Dicarbonsäure **2** übergeführt wurde. Deren Cyclisierung ergab das „Indanonophan“ **3**, das zum entsprechenden Diol reduziert wurde. Säure-katalysierte Dehydratisierung lieferte schließlich das Indenophan **4**^[7]. Analog wurde aus **4**-Formyl[2.2]paracyclophan das Benzoindenophan **6** hergestellt^[7].

Die Reaktionen von **4** und **6** mit Methylolithium in $[\text{D}_8]\text{Tetrahydrofuran}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$) bei -78°C führen zu den Anionen **5** bzw. **7**. Gibt man **4** im NMR-Röhrchen zu einer farblosen Lösung von MeLi in $[\text{D}_8]\text{THF}$ (hergestellt aus käuflicher etherischer MeLi-Lösung), so färbt sich die Lösung orange. Nach einigen Minuten können saubere ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren registriert werden, die sich von denjenigen des Edukts **4** deutlich unterscheiden (Tabelle 1). Das sehr einfache ^1H -NMR-Spektrum zeigt für die Wasserstoffatome des Fünfrings ein Triplet und ein Dublett bei $\delta=6.35$ (6-, 20-H) bzw. 5.80 (5-, 7-, 19-, 21-H) sowie ein Singulett bei $\delta=5.23$ für die aromatischen und ein AA'BB'-Multiplett für die Brückenprotonen bei $\delta=3.27-2.82$.



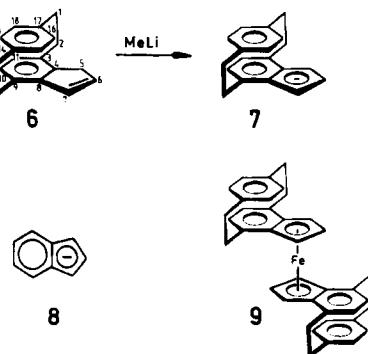
Wenn ein zweilagiges Dianion wie **5** aus einer neutralen Vorstufe gebildet wird, können folgende NMR-spektroskopischen Phänomene erwartet werden: a) Abschirmung als Folge der negativen Ladung, b) Entschirmung als Folge der Bildung konjugierter 10π -Elektronensysteme und c) Auswirkungen der „through-space“-Wechselwirkung zwischen den beiden Hälften der doppelagigen Struktur. Der Schwerpunkt des ^1H -NMR-Spektrums von **5** liegt bei $\delta=4.53$, derjenige des Kohlenwasserstoffs **4** bei $\delta=4.65$. Die Abschirmung durch die negativen Ladungen wird also durch die Diatropie der beiden aromatischen Indenylihdihälften nahezu kompensiert (das gilt auch bei Berücksichtigung des Hybridisierungswechsels an C-5 und C-19). Aufgrund der Ladungen allein hätte man für dieses dreidimensionale Dianion anhand wohlbekannter Korrelationen^[8] eine Verschiebung des Schwerpunkts des ^1H -NMR-Spektrums zu $\delta=3.45$ erwartet. Der Vergleich mit dem ^1H -

[*] Prof. Dr. M. Rabinovitz, R. Frim

Department of Organic Chemistry
The Hebrew University of Jerusalem
Jerusalem, 91904 (Israel)

Prof. Dr. H. Hopf, Dipl.-Chem. F.-W. Raulfs
Institut für Organische Chemie der Universität
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig

NMR-Spektrum des Indenylid-Monoanions **8**^[9] ist aufschlußreich: Die Signale der Sechsring-Protonen von **5** sind gegenüber denen von **8** beträchtlich hochfeldverschoben (um ca. 2 ppm), während die Fünfring-Protonen von **5** und **8** bei sehr ähnlichen Frequenzen absorbieren. Auf La-



dungsdelokalisierung kann dieser Effekt nicht zurückgeführt werden, da diese auch in **8** vorliegt; er wird vielmehr durch die „through-space“-Wechselwirkung zwischen den beiden aromatischen Hälften des Dianions verursacht.

Tabelle 1. ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Daten von **4-9** [a].

Verb.	¹ H-NMR	¹³ C-NMR
4 [b]	6.91 (2 H, dt, $J_1=5.6$, $J_2=1.9$, vinylisch) 6.53 (2 H, dt, $J_1=5.6$, $J_2=1.9$, vinylisch) 6.20 (Zentrum, 4 H, AA'BB', $\delta_A=6.22$, $\delta_B=6.17$, $J=7.8$, Sechsring, H-10, H-11, H-15, H-16) 3.14 (Zentrum, 8 H, m, Brückenprotonen) 3.20-2.86 (4 H, m, Fünfring, H-5, H-5, H-19, H-19)	146.32, 144.11, 134.26, 132.60, 132.04, 131.89, 126.76, 125.58, 39.13 31.97, 30.91
5 [b]	6.35 (2 H, t, $J=3.4$, Fünfring, H-6, H-20) 5.80 (4 H, t, $J=3.4$, Fünfring, H-5, H-7, H-19, H-21) 5.23 (4 H, s, Sechsring, H-10, H-11, H- 15, H-16) 3.27-2.87 (8 H, m, Brückenprotonen, H- 1, H-2, H-12, H-13)	130.77, 127.92, 118.88, 111.48, 92.24, 33.21
6 [b]	6.76 (1 H, dt, $J_1=5.5$, $J_2=2.0$, vinylisch) 6.48 (1 H, dt, $J_1=5.5$, $J_2=2.0$, vinylisch) 6.65-6.30 (6 H, m, Sechsring) 3.40-2.70 (8 H, m, Brückenprotonen, H- 1, H-2, H-12, H-13) 3.12-2.86 (2 H, m, Fünfring, H-5, H-5)	146.53, 146.96, 138.64, 138.38, 134.81, 132.92, 132.69, 132.60, 132.58, 132.11, 132.01, 130.24, 127.83, 125.24, 38.76 34.57, 34.00, 32.30, 32.28
7 [b]	6.39 (1 H, t, $J=3.1$, Fünfring, H-6) 6.27 (2 H, s, Sechsring) 5.93 (2 H, s, Sechsring) 5.83 (2 H, s, Sechsring) 5.82 (2 H, d, $J=3.1$, Fünfring, H-5, H-7) 2.88-2.71 (8 H, m, Brückenprotonen, H- 1, H-2, H-12, H-13)	136.85, 131.72, 130.97, 130.00, 121.78, 121.12, 113.55, 96.12, 35.56, 34.57
8 [b]	5.93 (2 H, d, $J=3.3$, H-1, H-3) 6.59 (1 H, t, $J=3.3$) 7.31 (2 H, m, Sechsring) 7.40 (t, 2 H, m, Sechsring)	91.7, 115.6, 119.3, 113.6, 129.7 [d]
9 [c]	6.32 (4 H, s, Sechsring) 6.12 (4 H, s, Sechsring) 5.63 (4 H, s, Sechsring) 3.75 (2 H, t, $J=2.3$, Fünfring) 3.67 (4 H, d, $J=2.3$, Fünfring) 2.82-2.52 (16 H, m, Brückenprotonen)	

[a] Chemische Verschiebungen (δ -Werte) bezogen auf TMS, Kopplungskonstanten in Hz. Die ¹³C-NMR-Spektren sind ¹H-entkoppelt. [b] In $[D_6]THF$ bei Raumtemperatur. Die Lösungen der Anionen enthielten Spuren von Diethylether. [c] In $CDCl_3$ bei Raumtemperatur. [d] Siehe [9].

Die chemischen Verschiebungen der Fünfring-Protonen des Monoanions **7** gleichen denjenigen entsprechender Protonen in **5** und **8** (siehe Tabelle 1). Die Signale der Sechsring-Protonen sind wieder hochfeldverschoben, wenngleich in geringerem Maße als bei **5**. Da nur ein Indenyl- mit einem Benzolrest wechselwirkt, ist auch der „through-space“-Effekt weniger ausgeprägt. Bei dem aus **6** gewonnenen Ferrocenophan **9**^[7b] sind die Signale der Fünfring-Protonen stark, die der Sechsring-Protonen nur um ca. 0.3 ppm hochfeldverschoben (Tabelle 1). Im ¹H-entkoppelten ¹³C-NMR-Spektrum des Dianions **5** treten lediglich sechs Linien auf, es ist also hochsymmetrisch. Auch die ¹³C-chemischen Verschiebungen (Tabelle 1) sprechen dafür, daß die Ladungsdichte in den Fünfringen größer ist als in den Sechsringen. Alle Signale sind gegenüber denen von **4** hochfeldverschoben. Erwartungsgemäß hat das ¹H-entkoppelte ¹³C-NMR-Spektrum von **7** zehn hochfeldverschobene Signale (Tabelle 1).

Wie Edlund et al. für Indenyllithium und verwandte Systeme gezeigt haben, werden die NMR-Spektren durch Solvatation des Kations und des Anions beeinflußt^[10]. Für **5** und **7** dürfte Entsprechendes gelten.

5 und **7** reagieren mit D_2O zu Produktgemischen, wobei das Dianion **5** dideuterierte Derivate liefert, die massenspektrometrisch (m/z 286) nachgewiesen wurden; **7** ergibt ein monodeuteriertes Produkt (m/z 247).

Die überraschend stabilen Anionen **5** und **7** repräsentieren eine neue Klasse anionischer Stapelverbindungen. Die Wechselwirkungen zwischen den beiden „Stapelschichten“ sind beträchtlich, besonders bei **5**. Die Hochfeldverschiebung von 0.97 ppm der Signale der Sechsring-Protonen von **5** gegenüber denen von **4** signalisiert eine stärkere Wechselwirkung als im Falle der [2.2]Paracyclophane. Der Vergleich der beiden ionischen Strukturen **5** und **7** illustriert die Bedeutung der Wechselwirkung zwischen zwei negativ geladenen Untereinheiten.

Eingegangen am 30. September,
ergänzte Fassung am 27. November 1985 [Z 1475]

- [1] Neuere Literatur über die Chemie der [2_n]Cyclophane: V. Boekelheide, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 65; H. Hopf, J. Kleinschroth, *Angew. Chem.* 94 (1982) 485; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 469.
- [2] V. Boekelheide, *Top. Curr. Chem.* 113 (1983) 87; H. Hopf in P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld (Hrsg.): *Cyclophanes*, Academic Press, New York 1983, S. 521 ff.
- [3] H. Hopf, *Naturwissenschaften* 70 (1983) 349.
- [4] W. Huber, K. Müllen, O. Wannerström, *Angew. Chem.* 92 (1980) 636; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 624.
- [5] M. W. Haenel, *Tetrahedron Lett.* 1977, 1273.
- [6] Zwei s-Indacenophan-Dianionen sind von Haenel et al. hergestellt worden: Das ¹H-NMR-Spektrum des 12,16(12,18)-Dihydro[2]paracyclo[2](4,8)-s-indacenophan-Dianions gleicht demjenigen von **7** ($\delta = 5.54$ (Aryl-H), 2.68 (Brücken-CH₂), 6.49 und 6.84 (Indacen-Hälften)): P. Bickert, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt 1983.
- [7] a) H. Hopf, S. El-Tamany, F.-W. Raulfs, *Angew. Chem.* 95 (1983) 631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 633. b) Eine ausführliche Beschreibung der Synthese findet man bei H. Hopf, F.-W. Raulfs, *Israel J. Chem.* 25 (1985) 210; c) H. Hopf, F.-W. Raulfs, D. Schomburg, *Tetrahedron*, im Druck.
- [8] a) G. Fraenkel, R. E. Carter, A. McLachlan, J. H. Richards, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 5846; b) R. Schaefer, W. F. Schneider, *Can. J. Chem.* 41 (1963) 966; c) H. Spiesecke, W. F. Schneider, *Tetrahedron Lett.* 1961, 468.
- [9] a) J. B. Grutzner, J. M. Lawlor, L. M. Jackman, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 2306; b) G. Fraenkel, J. G. Russel, Y.-M. Chen, *ibid.* 95 (1973) 3208; c) H. Günther, A. Shyoukh, D. Cremer, K. H. Frisch, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1978, 150; d) U. Edlund, *Org. Magn. Reson.* 12 (1979) 661; *ibid.* 10 (1977) 593.
- [10] B. Eliasson, D. Johnels, S. Wold, U. Edlund, *Acta Chem. Scand.* B36 (1982) 155; U. Edlund, B. Eliasson, J. Kowalewski, L. Trogen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1981, 1260.