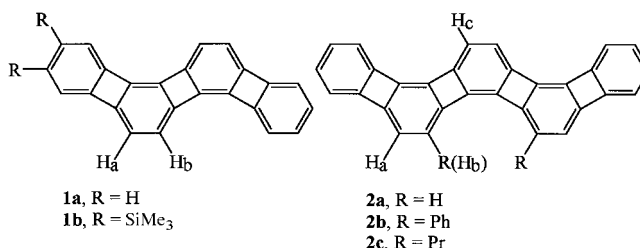


- [3] a) J. F. Carson, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1881–1884; b) J. F. Carson, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 5957–5959; c) J. F. Carson, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 3728–3731.
- [4] E. F. L. J. Anet, *Aust. J. Chem.* **1957**, 10, 193–197.
- [5] K. Heyns, H. Paulsen, R. Eichstedt, M. Rolle, *Chem. Ber.* **1957**, 90, 2039–2049.
- [6] K. Heyns, W. Beilfuß, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 2680–2692; K. Heyns, W. Beilfuß, *Chem. Ber.* **1973**, 2693–2709.
- [7] a) K. Heyns, H. Breuer, H. Paulsen, *Chem. Ber.* **1957**, 90, 1374–1386; b) K. Heyns, H. Breuer, *Chem. Ber.* **1958**, 91, 2750–2762; c) K. Heyns, M. Rolle, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 2439–2450.
- [8] M. Fukuda, *Bioorg. Med. Chem.* **1995**, 3, 207–215, zit. Lit.
- [9] a) H. Paulsen, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 851–867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 823–839; b) K. Toshima, K. Tatsuta, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1503–1531; c) R. R. Schmidt, W. Kinzy, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1994**, 50, 21–123; d) P. J. Garegg, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1997**, 52, 179–205; e) P. P. Deshpande, H. M. Kim, A. Zatorski, T.-K. Park, G. Ragupathi, P. O. Livingston, D. Live, S. J. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1600–1614.
- [10] a) C.-H. Wong, R. L. Halcomb, Y. Ichikawa, T. Kajimoto, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 569–593; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 521–546, zit. Lit.; b) R. L. Halcomb in *Enzyme Catalysis in Organic Synthesis* (Hrsg.: K. Drauz, H. Waldmann), VCH, Weinheim, **1995**, S. 279–315.
- [11] a) R. Kuhn, W. Kirschenlohr, *Liebigs Ann. Chem.* **1956**, 600, 135–143; b) R. T. Lee, Y. C. Lee, *Carbohydr. Res.* **1979**, 77, 270–274; c) J. Alais, A. Veyrières, *Carbohydr. Res.* **1981**, 93, 164–165; d) E. Lattová, L. Petrus, *Carbohydr. Res.* **1992**, 235, 289–293; e) E. Kaji, F. W. Lichtenthaler, *J. Carbohydr. Chem.* **1995**, 14, 791–803; f) G. Kretschmar, W. Stahl, *Tetrahedron* **1998**, 54, 6341–6358.
- [12] a) K. Sakai, R. Katsumi, H. Ohi, T. Usui, Y. Ishido, *J. Carbohydr. Chem.* **1992**, 11, 553–565; b) T. Usui, S. Kubota, H. Ohi, *Carbohydr. Res.* **1993**, 244, 315–323; c) G. F. Herrmann, Y. Ichikawa, C. Wandrey, F. C. A. Gaeta, J. C. Paulson, C.-H. Wong, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 3091–3094; d) S. Takayama, M. Shimazaki, L. Qiao, C.-H. Wong, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1996**, 6, 1123–1126; e) J. Fang, W. Xie, J. Li, P. G. Wang, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 919–922.
- [13] T. Kimura, S. Takayama, H. Huang, C.-H. Wong, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2503–2505; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2348–2350.
- [14] G. F. Hermann, U. Kragl, C. Wandrey, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1399–1400; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1342–1343.
- [15] a) C.-H. Wong, S. L. Haynie, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 5418–5420; b) J. Thiem, T. Wiemann, *Synthesis* **1992**, 141–145; c) Y. Ichikawa, Y.-C. Lin, D. P. Dumas, G.-J. Shen, E. Garcia-Junceda, M. A. Williams, R. Bayer, C. Ketcham, L. E. Walker, J. C. Paulson, C.-H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9283–9298.
- [16] A. Zervosen, L. Elling, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1836–1840.
- [17] J. S. Debenham, R. Madsen, C. Roberts, B. Fraser-Reid, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3302–3303; J. C. Castro-Palomino, R. R. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 5343–5346.
- [18] W. Dullenkopf, J. C. Castro-Palomino, L. Manzoni, R. R. Schmidt, *Carbohydr. Res.* **1995**, 296, 135–147.
- [19] S. Koto, N. Morishima, M. Owa, S. Zen, *Carbohydr. Res.* **1984**, 130, 73–83.

Eine neue Phenylentopologie: Totalsynthesen der zickzackförmigen [4]- und [5]Phenylene**

Christian Eickmeier, Daniel Holmes, Heiko Junga, Adam J. Matzger, Frank Scherhag, Moonsub Shim und K. Peter C. Vollhardt*

Unter den bisher synthetisierten Phenylentopologien – den linearen, gewinkelten und trigonalen^[1] – fehlt noch die Zickzack-Variante, die durch die Titelverbindungen **1a** und **2a** repräsentiert wird. Diese Verbindungen haben große Bedeutung als Substrukturmodelle für das eindimensionale Zickzack-Phenylenpolymer,^[2] für das zweidimensionale, auf dem Anti-Kekulen-Gerüst basierende Kohlenstoffnetzwerk^[1c, 2a, 3] und für die dreidimensionalen Kohlenstoff-Alloptropen O_h-C_{48} ^[4] und I_h-C_{120} (Archimeden).^[5] Von Interesse sind diese Verbindungen auch als Beispiele einer Familie von Phenylenisomeren mit verschiedenen Topologien, besonders im Vergleich mit den jeweiligen gewinkelten Isomeren, bei denen die Benzolringe die gleiche lokale Symmetrie aufweisen wie in den Zickzack-Isomeren und die Moleküle sich nur im Hinblick auf die Orientierung der Phenylenverknüpfungen unterscheiden.^[1a, 6] Schließlich sind die Zickzack-Topomere als zusätzliche Testverbindungen für die Genauigkeit heute üblicher Rechenverfahren verwendbar, bei denen sich die Phenylene als beliebte Modellverbindungen erwiesen haben.^[2, 3, 5, 6] Wir beschreiben hier die Synthese der Stammverbindungen **1a** und **2a** sowie der Derivate **1b**, **2b** und **2c**, von denen Kristallstrukturanalysen durchgeführt wurden.

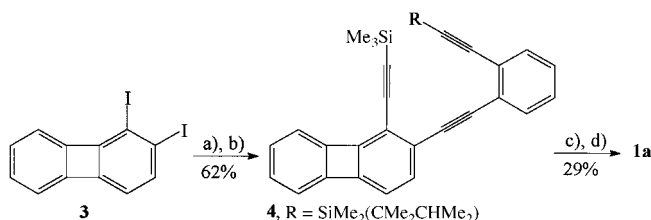


Die Strategie zur Herstellung des zickzackförmigen [4]Phenylengerüsts von **1** orientierte sich anfangs an dem Verfahren, das bei der Herstellung des gewinkelten Topomers zum Erfolg geführt hatte.^[1a] Dabei wird die Regioselektivität der Pd-katalysierten Alkinylierung von 1,2-Diiodbiphenylen **3**

[*] Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt, Dr. C. Eickmeier, D. Holmes, Dr. H. Junga, Dr. A. J. Matzger, Dr. F. Scherhag, M. Shim
Department of Chemistry, University of California at Berkeley
und
The Chemical Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory
Berkeley, CA 94720 (USA)
Fax: (+1) 510-643-5208
E-mail: vollhardt@cchem.berkeley.edu

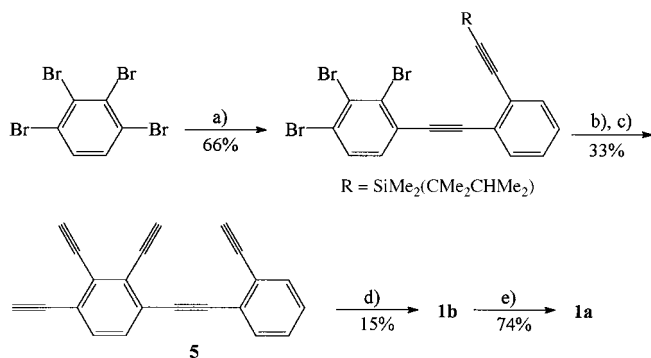
[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-9610430) unterstützt. C.E. und F.S. danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Postdoktorandenstipendien. A.J.M. erhielt ein Syntex-Promotionsstipendium (1994–1995) und war ACS Division of Organic Chemistry Graduate Fellow (1995–1996), finanziert durch die Rohm and Haas. Wir danken Dr. K. Oertle (Ciba-Geigy AG) für eine Spende an Chlordimethyl(1,1,2-trimethylpropyl)silan und den Professoren J. M. Schulman und P. von R. Schleyer für Vorabdrucke ihrer Arbeiten.

genutzt; die beiden Alkinsubstituenten werden jedoch hier in umgekehrter Reihenfolge eingeführt (Schema 1).^[7] Das dabei entstehende **4** wurde dann entschützt und in Gegenwart von $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ zu **1a** cyclisiert. Da **1a** jedoch nicht in Kristallen



Schema 1. a) $o\text{-(HC}_2\text{)C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{R})$ (1.2 Äquiv., R siehe Schema), 10% CuI, 10% $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, Et_3N , 23 °C, 15 h; b) $\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{H}$ (10 Äquiv.), 7% CuI, 6% $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, 50 °C, 2 d; c) $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{F}^-$, THF, 23 °C, 40 min; d) $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ (0.9 Äquiv.), *m*-Xylol, Δ , $h\nu$, 18 h (Zugabe von **4** mit Spritzenpumpe).

gewonnen werden konnte, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, entwickelten wir eine verbesserte Synthese, die zum ebenfalls kristallinen **1b** führt. Wir begannen mit der selektiven, schrittweisen Alkinylierung von 1,2,3,4-Tetrabrombenzol.^[1c] Damit konnten wir die aufwendige Herstellung von **3**^[1a] umgehen und das Kohlenstoff-Grundgerüst von **1b** durch Cobalt-katalysierte Cyclisierung des Pentains **5** in einem Schritt aufbauen (Schema 2, Abbildung 1).^[7, 8] Diese



Schema 2. a) $o\text{-(HC}_2\text{)C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{R})$ (0.2 Äquiv., R siehe Schema), 6% CuI, 6% $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, Et_3N , 50 °C, 24 h; b) $\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{H}$ (45 Äquiv.), 30% CuI, 30% $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, Piperidin, 100 °C, 7 d; c) $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{F}^-$, THF, 23 °C, 2 h; d) $(\text{CH}_3)_2\text{SiC}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ (Lösungsmittel), $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ (2.0 Äquiv.), Δ , $h\nu$, 10 h (Zugabe von **5** mit Spritzenpumpe); e) $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CHCl}_3$ (1/25), 23 °C, 12 h.

Cyclisierung ist die erste zugleich intra- und intermolekulare Cooligomerisierung. Durch Protodesilylierung wurde **1b** in **1a** überführt.

In Schema 3 ist die Herstellung von **2a–c**^[7] über eine Variante einer verbesserten Syntheseroute zum gewinkelten [5]Phenylengerüst^[1c] dargestellt, wobei die Hexaine **6** als Substrate in der abschließenden Cyclisierung eingesetzt werden. Kristallstrukturanalysen wurden von **2b** und **2c** (Abbildung 2) durchgeführt.^[8]

Eine Betrachtung der spektroskopischen Daten dieser Verbindungen (Tabelle 1) ist am aufschlußreichsten, wenn man die Verbindungen miteinander und mit den jeweils isomeren Topologien vergleicht. So lassen die UV/Vis-Spektren das typische Merkmal der Phenylene erkennen: zwei Gruppen von Banden, von denen eine (mit relativ großen

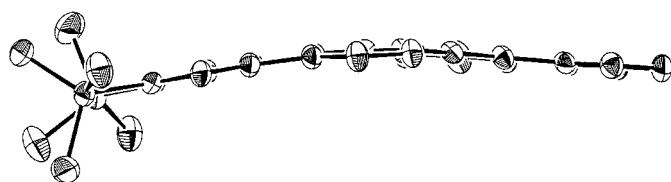
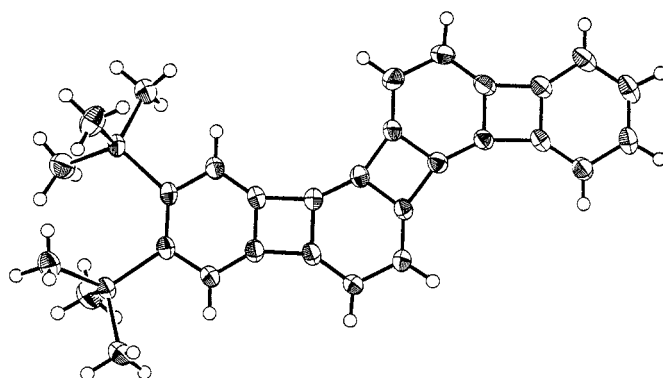
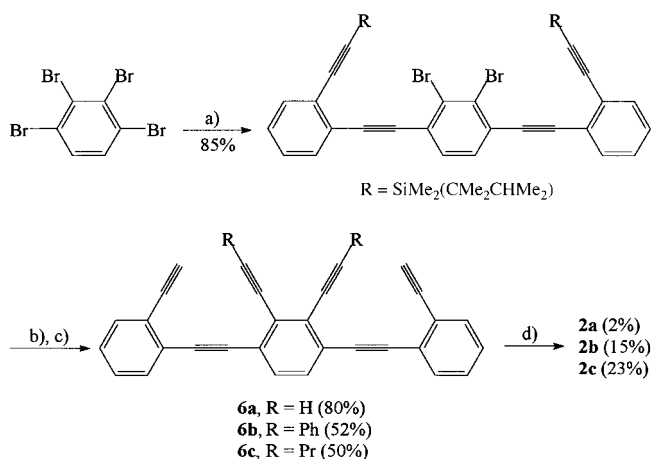


Abbildung 1. Struktur von **1b** im Kristall: Aufsicht (oben) und Seitenansicht (unten).



Schema 3. a) $o\text{-(HC}_2\text{)C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{R})$ (R siehe Schema), 3% CuI, 3% $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, Et_3N , 23 °C, 5 d; b) RC_2H (20–100 Äquiv.; R = SiMe_3 , Ph, Pr), 1–2% CuI, 1–2% $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, Piperidin, 80 °C, 1–3 d; c) $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{F}^-$, THF, 23 °C, 2 h; d) $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ (1 Äquiv.), *m*-Xylol, Δ , $h\nu$, 1–2 h (Zugabe von **6** mit Spritzenpumpe).

ϵ -Werten) bei höheren Energien und die andere (mit wesentlich geringerer Intensität) im langwelligen Bereich liegt.^[1a] Wie der Theorie nach zu erwarten war,^[2b–d] sind in der Reihe der zickzackförmigen Verbindungen die Absorptionen bei den höchsten Wellenlängen weit weniger bathochrom verschoben ($[3]- \rightarrow [4]- \rightarrow [5]$ Phenylene; λ_{max} 428 \rightarrow 464 \rightarrow 484 nm) als bei den entsprechenden linearen Verbindungen (λ_{max} 432 \rightarrow 492 \rightarrow 530 nm), und entsprechend nimmt auch der HOMO-LUMO-Abstand weniger schnell ab. Interessanterweise weisen **1a** und **2a** gegenüber den gewinkelten Analoga jedoch charakteristische Verschiebungen ihrer Bande bei höchster Wellenlänge zu niedrigerer Energie auf, wenn auch nur um geringe Werte ($\Delta\lambda_{\text{max}} \approx 15$ nm), was auf das longitudinale Übergangsdipolmoment hinweist.^[9]

Demgegenüber sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Zickzackphenylene nahezu identisch mit denen ihrer gewinkelten

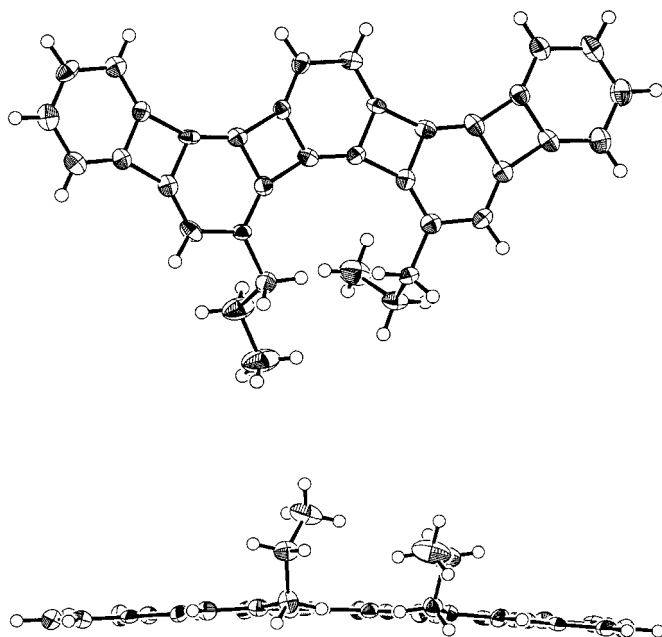


Abbildung 2. Struktur von **2c** im Kristall: Aufsicht (oben) und Seitenansicht (unten).

Isomere; im Vergleich zu den linearen Phenylenen und gegenüber dem gewinkelten [3]Phenyl ($\delta = 6.18$) sind die „internen“ Benzolprotonen zusätzlich entschirmt. Die entsprechenden Verschiebungen liegen für **1a** bei $\delta_{\text{Ha}} = 6.27$, $\delta_{\text{Hb}} = 6.34$; für **2a** betragen sie $\delta_{\text{Ha}} = 6.23$, $\delta_{\text{Hb}} = 6.26$, $\delta_{\text{Hc}} = 6.51$. Dieser Effekt kann auf den kumulativen Einfluß der Bindungslängenalternanz in den inneren Benzolkernen zurückgeführt werden. Dadurch ergibt sich in den inneren cyclobutadienartigen Ringen eine relativ geringere Paratropie als in den äußeren. Diese Überlegung wird durch kernunabhängige Berechnungen der chemischen Verschiebung (NICS) gestützt.^[6a] Theoretische Abschätzungen^[5a, 6a,c,d,g] sprechen auch dafür, daß die Zickzack-Topologie in den [N]Phenylenen energetisch günstiger ist als die lineare (z. B. $\Delta\Delta H_f^\circ$ (linear \rightarrow zickzack) $\approx - (4.6 - 4.7)$ kcal mol⁻¹ für $N = 4$, $\approx - (7.1 - 10.4)$ kcal mol⁻¹ für $N = 5$) und sogar geringfügig stabiler ($\Delta\Delta H_f^\circ \approx 0.1 - 0.2$ kcal mol⁻¹) als die gewinkelte (HF/6-31G* und B3LYP/6-31G*). Die ¹³C-NMR-Spektren der jeweiligen Zickzack- (z. B. **1a**, **2c**) und gewinkelten Topomere^[1a, c] sind nahezu identisch ($\Delta\delta < 2$). Fazit: Die spektroskopischen Daten deuten auf große Ähnlichkeiten in den Reihen der zickzackförmigen und gewinkelten Topomere hin (jedenfalls bis $N = 5$), die sich ihrerseits deutlich von den linearen Phenylenen unterscheiden.

Die Kristallstrukturdaten von **1b**, **2b** und **2c** liefern eine Bestätigung dieser Befunde und verdeutlichen den Effekt der einfach und zweifach gewinkelten Benzocyclobutadien-Anellierung an gewinkeltem [3]Phenyl (Abbildung 3).

Da die Struktureigenschaften von **2c** innerhalb der experimentellen Genauigkeit mit denen des gewinkelten Isomers identisch sind,^[1c] können wir davon ausgehen, daß die folgenden Überlegungen gleichermaßen für die Reihe der gewinkelten und der zickzackförmigen Phenylene gelten. So verursacht eine Maximierung der π -Elektronendelokalisierung in den terminalen Benzolringen des gewinkelten [3]Phenyls

Tabelle 1. Ausgewählte analytische Daten von **1a**, **1b**, **2a–c** und **8**.^[7]

1a: Hellgelbes Pulver, Schmp. $> 265^\circ\text{C}$ (Zers.); MS (70 eV): m/z (%): 300 ($[M^+]$, 100), 298 (25), 150 (10); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 6.90 - 6.86$ (m, 4H), 6.82–6.77 (m, 4H), 6.34 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H), 6.27 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H); ¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 150.9, 150.2, 149.5, 147.3, 137.2, 135.6, 128.8, 128.4, 119.0, 118.1, 116.5, 114.4$; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3054, 1448, 1414, 1360, 1345, 1252, 1156, 1057, 936, 834, 820, 746, 731$ cm⁻¹; UV/Vis (THF): λ_{max} (lge) = 256 (4.14), 278 (4.44), 284 (4.47), 299 (4.76), 313 (5.03), 338 (4.28), 356 (4.33), 376 (4.29), 399 (3.93), 465 nm (3.15). HR-MS: ber. für C₂₄H₁₂: 300.093900; gef.: 300.093896

1b: Hellorangefarbene Kristalle, Schmp. 209–210 °C; MS (70 eV): m/z (%): 444 ($[M^+]$, 100), 429 (8), 413 (15), 371 (10), 356 (12), 341 (8), 207 (10), 168 (12), 73 (25); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.12$ (s, 2H), 6.89 (m, 2H), 6.80 (m, 2H), 6.39 (d, $J = 6.7$ Hz, 1H), 6.34 (d, $J = 6.4$ Hz, 1H), 6.31 (d, $J = 6.8$ Hz, 1H), 6.28 (d, $J = 6.4$ Hz, 1H), 0.36 (s, 9H); ¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 151.3, 150.8, 150.2, 149.8, 149.5, 148.6, 148.4, 147.9, 147.4, 147.2, 138.2, 137.1, 135.9, 135.7, 128.8, 128.3, 124.4, 123.6, 118.9, 118.1, 116.6, 116.4, 114.7, 114.4, 2.17, 2.15$; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2953, 1543, 1509, 1458, 1411, 1345, 1247, 1055, 855, 828, 754, 730, 669$ cm⁻¹; UV/Vis (THF): λ_{max} (lge) = 259 (4.22), 289 (4.51), 304 (4.77), 318 (4.99), 341 (4.30), 361 (4.34), 381 (4.31), 468 nm (3.06). HR-MS: ber. für C₃₀H₂₈Si₂: 444.172958; gef.: 444.172806

2a: Dunkelorangefarbenes Pulver, Schmp. $> 260^\circ\text{C}$ (Zers.); MS (70 eV): m/z (%): 374 ($[M^+]$, 100), 372 (18), 187 (10), 78 (34), 69 (46), 57 (48), 55 (50); ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 6.93 - 6.89$ (m, 4H), 6.86–6.79 (m, 4H), 6.51 (s, 2H), 6.26, 6.23 (AB, $J = 6.6$ Hz, 4H); UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lge) = 315 (3.97), 326 (4.01), 350 (3.78), 366 (3.79), 484 nm (2.45). HR-MS: ber. für C₃₀H₁₄: 374.1096; gef.: 374.1098

2b: Orangegelbe Kristalle, Schmp. $> 300^\circ\text{C}$; MS (70 eV): m/z (%): 526 ($[M^+]$, 100), 446 (15), 263 (18), 149 (6); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.31$ (dd, $J = 7.2, 1.0$ Hz, 4H), 6.98–6.93 (m, 4H), 6.89 (m, 2H), 6.86 (m, 2H), 6.78 (br. dd, $J = 7.8, 7.4$ Hz, 4H), 6.68 (br. dd, $J = 7.5, 7.4$ Hz, 2H), 6.58 (s, 2H), 6.42 (s, 2H); ¹³C{¹H}-NMR und DEPT 90 (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 151.0$ (C), 150.2 (C), 148.9 (C), 147.7 (C), 143.3 (C), 138.5 (C), 136.1 (C), 135.5 (C), 134.6 (C), 131.2 (C), 128.8 (CH), 128.7 (CH), 128.6 (CH), 128.2 (CH), 125.9 (CH), 119.0 (CH), 118.4 (CH), 116.1 (CH), 115.5 (CH); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3053, 1415, 1336, 1149, 814, 744, 737, 694$ cm⁻¹; UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lge) = 261 (sh, 4.71), 280 (4.82), 321 (4.93), 339 (4.78), 362 (4.59), 382 (4.64), 446 (4.06), 476 (4.04), 504 nm (3.60). HR-MS: ber. für C₄₂H₂₂: 527.1755; gef.: 527.1758

2c: Gelbe Kristalle, Schmp. 269–270 °C; MS (70 eV): m/z (%): 458 ($[M^+]$, 100), 413 (14), 398 (5), 229 (12), 207 (13), 199 (10), 91 (15), 57 (9); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 6.96 - 6.91$ (m, 4H), 6.83–6.79 (m, 4H), 6.49 (s, 2H), 6.13 (s, 2H), 2.44 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H), 1.63 (sex, $J = 7.5$ Hz, 4H), 0.97 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H); ¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 6.96 - 6.91$ (m, 4H), 6.89–6.82 (m, 4H), 6.54 (s, 2H), 6.18 (s, 2H), 2.46 (t, $J = 7.3$ Hz, 4H), 1.63 (sex, $J = 7.3$ Hz, 4H), 0.99 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H); ¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 150.9, 150.8, 149.6, 147.8, 145.0, 137.7, 135.3, 134.8, 132.4, 128.9, 128.8, 119.1, 118.5, 116.9, 116.4, 34.4, 23.4, 13.7$; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3059, 2953, 2928, 2869, 1415, 1340, 1158, 867, 829, 742$ cm⁻¹; UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lge) = 278 (4.37), 318 (4.81), 327 (4.83), 350 (sh, 4.57), 371 (4.65), 381 (sh, 4.61), 400 (sh, 4.30), 444 (3.90), 488 nm (3.48). HR-MS: ber. für C₃₆H₂₆: 458.2035; gef.: 458.2040

8: Hellgelbe Kristalle, Schmp. $> 200^\circ\text{C}$ (Zers.); MS (70 eV): m/z (%): 490 ($[M^+]$, 100), 461 (9), 368 (12), 289 (10), 256 (18); ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 7.50 - 7.38$ (m, 4H), 7.08 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.00 (m, 2H), 6.98 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 6.97 (m, 1H), 6.92 (m, 1H), 6.34 (t, $J = 1.6$ Hz, 1H), 6.17 (s, 1H), 2.34–2.14 (m, 4H), 1.68–1.42 (m, 4H), 1.01 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 0.89 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3070, 2962, 2927, 2855, 1687, 1262, 1097, 1018, 802, 744$ cm⁻¹

nylens (zusätzlich zu σ -Spannungseffekten)^[1a] eine ausgeprägte Bindungslängenalternanz im zentralen Cyclohexatrien. Eine zusätzliche einfache Anellierung an einem Terminus (wie in **1**) verringert dort die Delokalisierung; dadurch wird das Ausmaß der Bindungslängenalternanz gegenüber dem im ursprünglichen Cyclohexatrien abgeschwächt. In **1** sind somit die π -Bindungen in den beiden

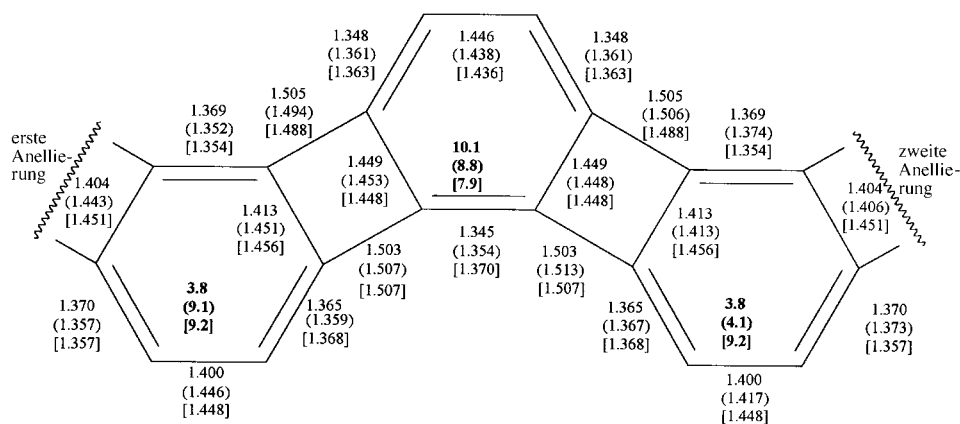


Abbildung 3. Vergleichende Darstellung der Bindungslängen [Å] in gewinkeltem [3]Phenylen,^[1a] im unsubstituierten Teil von **1b** (in runden Klammern) und im zentralen Fragment von **2c** (in eckigen Klammern; Zahlenwerte gemittelt für idealisierte Symmetrie). Fettgedruckte Zahlen geben das Ausmaß der Bindungslängenalternanz [pm] nach der Beziehung $(\Sigma \text{ Einfachbindungen} - \Sigma \text{ Doppelbindungen})/3 (\times 100)$ wieder.

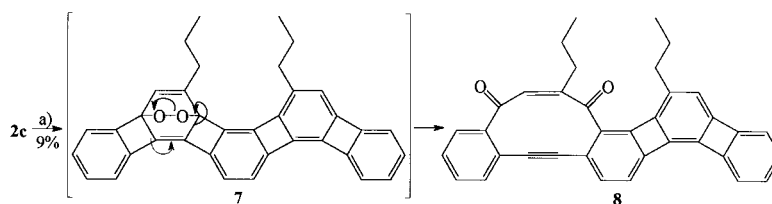
internen Benzolringen weniger stark lokalisiert als im zentralen Benzolring in [3]Phenylen, während die terminalen sechsgliedrigen Ringe (in Abbildung 3 beispielhaft für **1b** durch das nicht silylierte Ende gezeigt) weitgehend unverändert bleiben.

Die Konsequenzen einer zweiten Anellierung (wie in **2**) sind vielschichtiger; vermutlich wird dadurch (wenn man Standardabweichungen und das Vorliegen von Substituenten in **2b** und **2c** berücksichtigt) die Bindungslängenalternanz in den nichtzentralen internen Benzolringen verstärkt und im zentralen Ring geringfügig abgeschwächt. Die Geometrie der terminalen Benzolringe (die in Abbildung 3 nicht dargestellt sind) bleibt nahezu unverändert gegenüber der der entsprechenden Ringe im gewinkelten [3]Phenylen und im zickzackförmigen [4]Phenylen. Wegen der minimalen Bindungslängenalternanz sind die Bindungen zu den benachbarten viergliedrigen Ringen beträchtlich verkürzt; dies deutet darauf hin, daß diese Ringe (in Übereinstimmung mit NICS-Berechnungen^[6a] und mit den ¹H-NMR-Daten, siehe oben) einen stärker cyclobutadienartigen (und damit paratropen) Charakter haben als die weiter „innen“ liegenden Vierringe. Erwähnenswert ist, daß die experimentell erhaltenen Strukturdaten für die Stammverbindungen^[5a, 6d, g] recht gut durch Berechnungen auf dem Dichtefunktionalniveau HF/6-31G* und, noch besser, B3LYP/6-31G* reproduziert werden können. Schließlich ist die schon früher festgestellte^[1b, c] und berechnete^[2a, 5a, 6c, d, g] leichte Verformbarkeit der Phenylene in den Abbildungen 1 und 2 in der Seitenansicht gut zu erkennen. Die Diederwinkel zwischen den mittleren Ebenen von benachbarten Ringen haben Werte zwischen 0.94 und 5.62° bei **1b**, zwischen 0.59 und 2.55° bei **2b** und zwischen 1.15 und 2.53° bei **2c**.

Eine umfassende Untersuchung des chemischen Verhaltens von **1** und **2** wird Gegenstand weiterer Arbeiten sein, doch einige vorläufige Experimente mit **2c** scheinen mit den oben dargelegten Schlußfolgerungen im Einklang zu stehen. So ist **2c** inert gegenüber katalytischer Hydrierung unter Bedingungen, die zu gewinkeltem Hexahydro[3]phenylen führen

(5 % Pd/C, 12.2 atm),^[1a] und anders als gewinkeltes [3]Phenylen^[10] reagiert es in Gegenwart von AlCl₃ nicht mit Dimethylbutindioat. Dies deutet auf eine geringere Reaktivität im Sinne von Cyclohexatrien hin.

Interessanterweise jedoch wandelt sich **2c**, wenn auch nur in geringer Ausbeute, in CH₂Cl₂ an Luft langsam, in O₂-Atmosphäre schneller, unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht in das Enin-(Z)-dion **8** um.^[7, 8] Diese stereo- und regiospezifische Reaktion, die vielleicht in Analogie zu der ähnlichen Oxidation des linearen [3]Phenylens über das Perepoxid **7** verläuft (Schema 4),^[1a] deutet möglicherwei-



Schema 4. a) O₂, *hν*, 12 h.

se auf eine erhöhte Aktivierung der betroffenen Benzolkerne gegenüber dem zentralen Ring hin. Die spektroskopischen Daten von **8** entsprechen denen, die man von einem substituierten gewinkelten [3]Phenylen erwarten würde, und die Kristallstrukturbestimmung (Abbildung 4) ergibt ein in hohem Maße unebenes Gerüst mit einem verdrehten zehngliedrigen Ring, in dem die Doppelbindung, die beiden

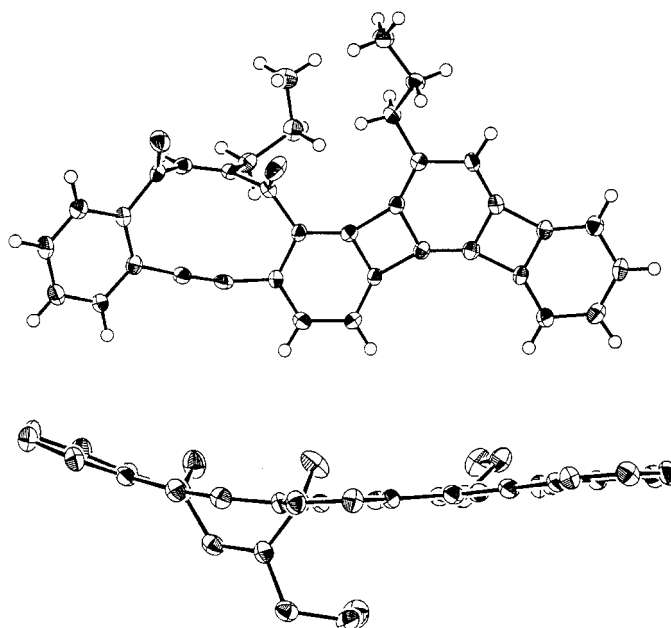


Abbildung 4. Struktur von **8** im Kristall: Aufsicht (oben) und Seitenansicht (unten).

Oxofunktionen und die verknüpften Benzolringe in relativ großen Winkeln zueinander gehalten werden.

Eingegangen am 9. Oktober 1998 [Z12511]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 800–804

Stichwörter: Antiaromatizität • Gespannte Moleküle • Kohlenwasserstoffe • Phenylene • Polycyclen

- [1] a) D. L. Mohler, K. P. C. Vollhardt in *Advances in Strain in Organic Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: B. Halton), JAI, London, **1996**, S. 121–160; b) R. Boese, A. J. Matzger, D. L. Mohler, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1630–1633; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1478–1481; c) C. Eickmeier, H. Junga, A. J. Matzger, F. Scherhag, M. Shim, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2194–2199; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2103–2108.
- [2] a) A. Rajca, A. Safronov, S. Rajca, C. R. Ross II, J. J. Steszowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7272–7279; b) M. Baumgarten, F. Dietz, K. Müllen, S. Karabunarliev, N. Tyutyulkov, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 221, 71–74; c) N. Trinajstić, T. G. Schmalz, T. P. Živković, S. Nikolić, G. E. Hite, D. J. Klein, W. A. Seitz, *New J. Chem.* **1991**, 15, 27–31; d) J. L. Brédas, R. H. Baughman, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1983**, 21, 475–479.
- [3] a) R. H. Baughman, D. S. Galvão, C. Cui, Y. Wang, D. Tománek, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 204, 8–14; b) R. H. Baughman, H. Eckhardt, M. Kertesz, *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 6687–6699; c) A. T. Balaban, C. C. Rentia, E. Ciupitu, *Rev. Roum. Chim.* **1968**, 13, 231–247.
- [4] a) B. I. Dunlap, R. Taylor, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11018–11019; b) M. M. Mestechkin, G. T. Klimko, G. E. Vaiman, V. A. Panichkina, *Zh. Strukt. Khim.* **1992**, 33, 8–14.
- [5] a) J. M. Schulman, R. L. Disch, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8470–8474; b) J. M. Schulman, R. L. Disch, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 262, 813–816; c) A. D. Haymet, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 122, 421–424.
- [6] a) J. M. Schulman, R. L. Disch, H. Jiao, P. von R. Schleyer, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 8051–8057; b) I. Gutman, S. Klavžar, *ACH-Models Chem.* **1998**, 135, 45–55, zit. Lit.; c) J. M. Schulman, R. L. Disch, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 5596–5599; d) Z. B. Maksić, D. Kovaček, M. Eckert-Maksić, M. Böckmann, M. Klessinger, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 6410–6416; e) I. Gutman, *S. Afr. J. Chem.* **1994**, 47, 53–55; f) I. Gutman, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* **1993**, 89, 2413–2416; g) A. J. Matzger, K. P. C. Vollhardt, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [7] Von allen isolierten neuen Verbindungen wurden korrekte analytische und/oder spektroskopische Daten erhalten (Tabelle 1).
- [8] Kristallstrukturanalysen: **1b**: Kristallabmessungen $0.38 \times 0.34 \times 0.20 \text{ mm}^3$, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $2\theta = 3–52.30^\circ$, $a = 16.5909(3)$, $b = 9.1224(1)$, $c = 17.5914(2) \text{ Å}$, $\beta = 108.089(1)^\circ$, $V = 2430.84(8) \text{ Å}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.167 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 1.55 \text{ cm}^{-1}$, 4743 unabhängige Reflexe bei -85°C , von denen 3320 als beobachtet angenommen wurden ($F_o > 3.00\sigma(F)$), $R = 0.036$, $R_w = 0.046$. **2b**: Kristallabmessungen $0.30 \times 0.25 \times 0.20 \text{ mm}^3$, Raumgruppe $Pbcn$ (Nr. 60), $2\theta = 4.00–45.00^\circ$, $a = 22.9475(3)$, $b = 12.8479(2)$, $c = 8.7785(2) \text{ Å}$, $V = 2588.14(7) \text{ Å}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.351 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.77 \text{ cm}^{-1}$, 2582 unabhängige Reflexe bei -101°C , von denen 1551 als beobachtet angenommen wurden ($F_o > 3.00\sigma(F)$), $R = 0.037$, $R_w = 0.042$. **2c**: Kristallabmessungen $0.25 \times 0.10 \times 0.10 \text{ mm}^3$, Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19), $2\theta = 4.00–45.00^\circ$, $a = 25.3045(3)$, $b = 5.3273(1)$, $c = 18.5416(4) \text{ Å}$, $V = 2499.49(7) \text{ Å}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.219 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.69 \text{ cm}^{-1}$, 4270 unabhängige Reflexe bei -108°C , von denen 2444 als beobachtet angenommen wurden ($F_o > 3.00\sigma(F)$), $R = 0.054$, $R_w = 0.065$. **8**: Kristallabmessungen $0.41 \times 0.24 \times 0.02 \text{ mm}^3$, Raumgruppe $Pbca$ (Nr. 61), $2\theta = 3.00–45.00^\circ$, $a = 20.9160(5)$, $b = 7.5075(2)$, $c = 32.6655(7) \text{ Å}$, $V = 5129.35(29) \text{ Å}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.270 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.77 \text{ cm}^{-1}$, 4210 unabhängige Reflexe bei -118°C , von denen 1873 als beobachtet angenommen wurden ($F_o > 3.00\sigma(F)$), $R = 0.029$, $R_w = 0.030$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-103129 (**8**), 103130 (**2c**), 103131 (**2b**), 103132 (**1b**)“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road,

Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [9] a) H. H. Jaffé, M. Orchin, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*, Wiley, New York, **1962**, Kap. 13; b) Elektronenanregungsspektren von Biphenylen: M. E. Beck, R. Rebentisch, G. Hohlneicher, M. P. Füllscher, L. Serrano-Andrés, B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 9464–9474, zit. Lit.; c) zu einer ähnlichen Feststellung in Dibenzobiphenylenen siehe: M. P. Cava, J. F. Stucker, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 6022–6026; J. W. Barton, *J. Chem. Soc.* **1964**, 5161–5164.
- [10] S. Kumaraswamy, A. J. Matzger, K. P. C. Vollhardt, unveröffentlichte Ergebnisse.

Neue Möglichkeiten der Strukturermittlung aus Pulverbeugungsdaten – Bestimmung der Kristallstruktur eines molekularen Systems mit zwölf variablen Torsionswinkeln**

Benson M. Kariuki, Patrizia Calcagno,
Kenneth D. M. Harris,* Douglas Philp* und
Roy L. Johnston*

Die Bestimmung von Kristallstrukturen aus Einkristallbeugungsdaten kann im allgemeinen routinemäßig und direkt durchgeführt werden. Viele Feststoffe sind jedoch nur als mikrokristalline Pulver erhältlich und für die Untersuchung mit Einkristallbeugungsmethoden nicht geeignet, weshalb es in der Vergangenheit oft nicht möglich war, ihre Struktureigenschaften zu bestimmen. Der Bedarf an Techniken zur Ableitung von Kristallstrukturen aus Pulverbeugungsdaten ist somit offensichtlich.^[1–3] Zwar wurden in einigen Fällen traditionelle Techniken zur Strukturlösung anhand von Pulverbeugungsdaten erfolgreich angewendet, aber diese Techniken weisen einige immanente Grenzen auf,^[2] und organische Molekülkristalle stellen einen besonders schwierigen Fall dar. Aus diesen Gründen konzentrierten wir uns auf die Entwicklung und den Einsatz neuer Methoden, wobei wir Ansätze entwickelten, die den direkten Raum (Realraum) nutzen und einige der genannten Schwierigkeiten überwinden. Derartige Techniken sind für den Fall von Molekülkristallstrukturen besonders geeignet. Hier stellen wir den Stand der Technik vor. Unseres Wissens ist die beschriebene Struktur die komplexeste Molekülkristallstruktur, über deren Aufklärung direkt aus Pulverbeugungsdaten bislang berichtet wurde.

[*] Prof. K. D. M. Harris, Dr. D. Philp, Dr. R. L. Johnston,
Dr. B. M. Kariuki, P. Calcagno
School of Chemistry, University of Birmingham
Edgbaston, Birmingham B15 2TT (Großbritannien)
Fax: (+44)121-414-7473
E-mail: k.d.m.harris@bham.ac.uk

[**] Wir danken dem EPSRC und der University of Birmingham für finanzielle Unterstützung.