

Notizen

Cyclophane, XVI¹⁾

Die Kristallstruktur von 4,5,7,8,12,13,15,16-Octamethyl[2.2]-paracyclophan

Michael Nagel^a, Rudolf Allmann*^a, Sayed H. Eltamany^b
und Henning Hopf*^b

Institut für Mineralogie, Petrologie und Kristallographie der Universität Marburg^a,
Lahnberge, D-3550 Marburg, und

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig^b,
Schleinitzstraße, D-3300 Braunschweig

Eingegangen am 1. Februar 1982

Cyclophanes, XVI¹⁾

The Crystal Structure of 4,5,7,8,12,13,15,16-Octamethyl[2.2]paracyclophane

The title compound **1a** crystallizes in space group $I2/c$ with $Z = 8$ molecules per cell. The structure consists of two independent centrosymmetric molecules, which differ only slightly in respect to thermal vibrations (pseudo-symmetry: $2/m$). The two six-membered rings are shifted by 0.62 Å resulting in a torsion angle of 15° for the dimethylene-bridges (C–C = 1.56 Å). The tetramethylbenzene rings are folded to a V-shape angle of 17.5°. The distance of the rings amounts to 3.16 Å. The final R -value for 1811 observed reflexions was 0.085.

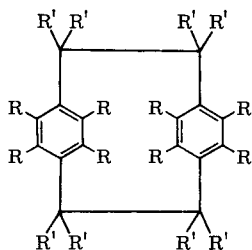
Im Jahre 1964 erhielten Longone und Simanyi bei der Pyrolyse von Trimethyl(pentamethylbenzyl)ammoniumhydroxid in geringer Ausbeute einen Kohlenwasserstoff, dessen spektroskopische Eigenschaften ihn als 4,5,7,8,12,13,15,16-Octamethyl[2.2]paracyclophan (**1a**)²⁾ auswiesen. Auffallendste Eigenschaft dieser Verbindung war ihre Thermolabilität: in den Händen der Autoren wandelte sich **1a**, ob in Lösung oder in Substanz, schon bei Raumtemperatur rasch in ein unlösliches Polymeres um. Da das unsubstituierte [2.2]Paracyclophan (**1b**) andererseits bis zum Schmelzpunkt (287 °C) stabil ist³⁾ und Polymere erst bei sehr viel höheren Temperaturen (> 500 °C) liefert^{4a,b)}, wurde gefolgert²⁾, daß in **1a** durch extremes „transannular eclipsing“ der Methylsubstituenten des (ohnein gespannte) [2.2]Paracyclophanensystem so stark destabilisiert wird, daß sich seine Ethanobrücken homolytisch spalten und die dabei gebildeten Diradikale zu den erwähnten Polymeren abreagieren.

Eigene Erfahrungen mit hochsubstituierten und mehrfach überbrückten Cyclophanen, die wir häufig durch Hochvakuumsublimation bei 200–230 °C reinigen^{5a–c)}, ließen uns an der geringen thermischen Belastbarkeit von **1a** zweifeln. Tatsächlich erwies eine unabhängige Synthese⁶⁾, daß dieses hochsubstituierte Phan keineswegs aus dem für diese Substanzklasse typischen thermischen Verhalten ausscheidet: nach 17 h bei 230 °C wurde **1a** unverändert zurückerhalten⁶⁾. Seine scheinbare Instabilität, die auch in der referierenden Literatur erwähnt worden ist⁷⁾, führen wir auf hitzeempfindliche Verunreinigungen im Originalpräparat²⁾ zurück, die sich u. a. im Schmelzverhalten⁶⁾ der auf beiden Wegen gewonnenen Kohlenwasserstoffe widerspiegeln.

Chem. Ber. **115**, 3203–3207 (1982)

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1982

0009–2940/82/0909–3203 \$ 02.50/0



1	a	b	c	d
R	CH ₃	H	H	-CH=CH-CH=CH- (R-R)
R'	H	H	F	H

Trotz dieser chemischen Verwandtschaft ist für **1a** wenig wahrscheinlich, daß es in struktureller Hinsicht dem Stammkörper **1b** gleicht. Eine die Molekülgeometrie vermutlich deformierende starke sterische Wechselwirkung zwischen den Methylgruppen (van der Waals-Radius ca. 2.00 Å) besteht bei einem Zwischenringabstand von 3.09 Å (in **1b**) ganz sicherlich, selbst wenn die Wasserstoffatome der Methylreste – um sich möglichst weitgehend auszuweichen – zahnradartig ineinandergreifen. An Cyclophanen ist weiterhin mehrfach das interessante Phänomen der in das Molekülinnere, d. h. zum jeweils gegenüberliegenden Benzolring verlagerten aromatischen Wasserstoffatome beobachtet worden^{8a-d}). Ursache dieses Strukturmerkmals ist die starke π, π -Abstoßung zwischen den beiden Aromatenhälften, die eine teilweise Verlagerung der Elektronendichte an die Molekülaußenseite zur Folge hat. Dieser Elektronenverschiebung ist wiederum eine partielle Rehybridisierung der aromatischen Kohlenstoffatome (von sp^2 zu sp^3) mit entsprechender räumlicher Umorientierung der Substituenten äquivalent⁹). Da dieser Effekt für den Fall des vollständig kernmethylierten Derivats **1a** zu einer beispiellosen Aufeinanderpressung von Methylgruppen führen müßte, erschien es doppelt wünschenswert, seine Kristallstruktur zu ermitteln.

Kristallstruktur von 1a*: Die farblose Verbindung⁶⁾ (Kristalldurchmesser: 0.4 mm) kristallisiert in der Raumgruppe $I2/c$ [$\pm(x, y, z)$; $\pm(x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z)$] mit den Kristalldaten: $a = 24.539(12)$, $b = 8.750(4)$, $c = 16.981(8)$ Å, $\beta = 91.16(4)^\circ$, $V = 3645.35$ Å³, $Z = 8$ Moleküle/Zelle, $D_m = 1.13(2)$, $D_x = 1.168$ g · cm⁻³. Auf einem Philips-Vierkreisdiffraktometer konnten 2473 unabhängige Reflexe gemessen werden, davon lagen 662 unter der Beobachtungsgrenze von $F_{\min} = \sigma(F)$ (Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\omega/2\theta$ -Messung, Meßbreite in $\Theta = 1.2^\circ$, $\Theta_{\max} = 23^\circ$).

Die Lagen der C-Atome konnten mit dem MULTAN-Programm (Version '80) bestimmt werden. Dabei ergab sich, daß in der asymmetrischen Einheit nicht ein Molekül in allgemeiner, sondern zwei Moleküle A und B in spezieller Lage vorkommen, beide mit der Eigensymmetrie $\bar{1}$, A mit dem Symmetriezentrum in $\frac{1}{2}, 0, 0$, B um $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$. Nach einer isotropen Verfeinerung der C-Atome ($R = 0.178\%$) wurden die Lagen der H-Atome berechnet und mit einer Δ -Fourier-Synthese überprüft. Nur für die stark schwingenden Methylgruppen 2B und 4B ergab sich keine eindeutige Lage der H-Atome, d. h. diese Methylgruppen scheinen bei Raumtemperatur schon zu rotieren. Mit anisotropen Temperaturfaktoren für C und isotropen für H ergab sich ein endgültiger R -Wert von 0.085 für die 1811 beobachteten Reflexe ($R_w = 0.083$). 226 der 662 unbeobachteten Reflexe wurden dabei größer als F_{\min} berechnet (aber alle $< 2 \cdot F_{\min}$). Es wurden die Atomformfaktoren für C_{val} nach *Allmann* und H_{bond} nach *Steward* sowie individuelle Gewichte für die Reflexe benutzt. Die endgültigen Koordinaten der C-Atome sind in Tab. 1 angegeben, die daraus resultierenden Molekülabmessungen in Tab. 2 und in Abb. 2a–c.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50187, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

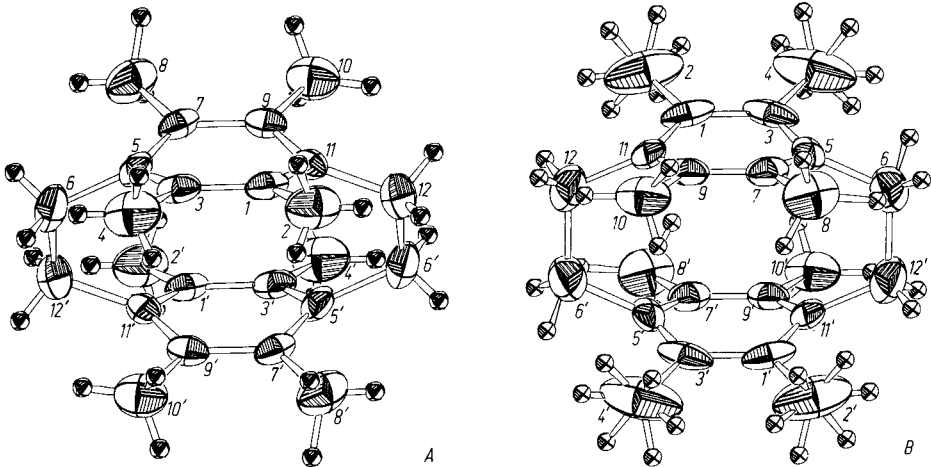


Abb. 1. Links: Molekül A von **1a**; rechts: Molekül B von **1a** (die rotierenden CH_3 -Gruppen 2 und 4 wurden durch 2mal 3 Wasserstoffe mit halber Besetzungswahrscheinlichkeit angenähert)

Tab. 1. Atomkoordinaten der C-Atome in **1a**. σ ist der gemittelte absolute Fehler in 10^{-3} \AA , $\bar{B} = \frac{1}{3} (B_{11} + B_{22} + B_{33})$ der gemittelte Temperaturfaktor in \AA^2 , $\sigma(\bar{B}) = 0.4 \text{ \AA}^2$ bis 0.7 \AA^2

Molekül A					Molekül B				
Atom	x	y	z	σ \bar{B}	Atom	x	y	z	σ \bar{B}
C1A	.5471	-.1274	.0981	4 2,91	C1B	.2728	.3376	.1265	5 4,36
C2A	.5823	-.2788	.1412	6 4,70	C2B	.2594	.4549	.0637	8 9,45
C3A	.5833	-.0924	.0380	4 2,83	C3B	.3182	.3626	.1790	5 3,98
C4A	.6272	-.2078	.0182	6 4,92	C4B	.3525	.5056	.1719	7 8,53
C5A	.5781	.0339	-.0026	4 2,69	C5B	.3293	.2532	.2369	4 3,15
C6A	.5962	.0633	-.0876	5 4,07	C6B	.3573	.2981	.3144	6 6,06
C7A	.5484	.1621	.0321	4 2,66	C7B	.3077	.1094	.2278	5 3,31
C8A	.5534	.3241	.0022	5 4,69	C8B	.3304	-.0244	.2769	6 5,40
C9A	.5310	.1289	.0925	4 2,73	C9B	.2646	.0859	.1778	5 3,48
C10A	.4794	.2569	.1283	5 4,73	C10B	.2393	-.0742	.1711	6 6,17
C11A	.5063	-.0220	.1165	4 2,90	C11B	.2422	.2052	.1364	4 3,43
C12A	.4519	-.0734	.1491	5 4,39	C12B	.1812	.2022	.1134	6 6,24

Diskussion der Struktur von **1a**

In Abb. 1 sind die Moleküle A und B in gleicher Orientierung wiedergegeben. Diese Abbildung und Tab. 2 zeigen, daß beide Moleküle im Rahmen der Fehlergrenzen weitgehend übereinstimmen. Da das Molekül B sehr viel stärker thermisch schwingt als das Molekül A, werden im folgenden die Dimensionen des genauer bestimmten Moleküls A diskutiert.

Die beiden Ringe sind etwa um 0.62 \AA gegeneinander versetzt. Dies wird durch den von Null abweichenden Torsionswinkel $5-6-12'-11' = 15.1^\circ$ in den Dimethylenbrücken erreicht (15.4° für B). Das Molekül weicht nur wenig von der Pseudosymmetrie $\frac{2}{m}$ ab; deswegen werden in Abb. 2 nur die gemittelten Abstände angegeben. In den Brücken sind die Bindungen leicht gestreckt (1.525 und 1.561 \AA statt der normalen Länge von 1.51 und 1.54 \AA für $\text{C}(\text{sp}^2)-\text{C}(\text{sp}^3)$ bzw. $\text{C}(\text{sp}^3)-\text{C}(\text{sp}^3)$). Ebenso ist die Umgebung der Atome C5 und C11 wegen der sterischen Beanspruchung der Dimethylenbrücken nicht mehr planar.

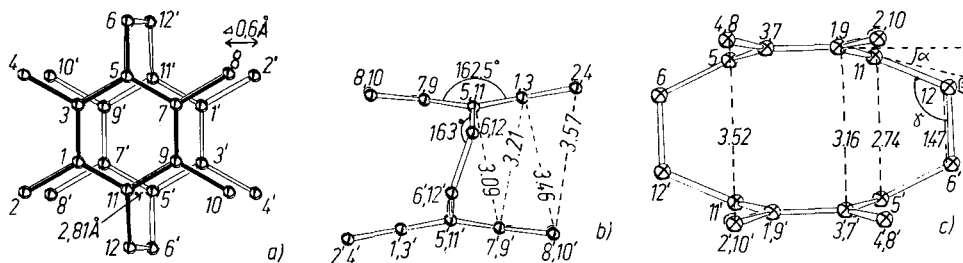


Abb. 2. a) Ansicht senkrecht zur Ringebene: die Verschiebung der Ringe gegeneinander beträgt 0.6 Å. b) Echte Abstände gemittelt. c) Senkrechte Abstände $d' = \sqrt{d^2 - \Delta^2}$

Tab. 2. Atomabstände und Bindungswinkel in den beiden unabhängigen Molekülen A und B von 1a. Links: Atomabstände ($\sigma = 0.006-0.009$ Å). Die Mittelwerte sind längenkoriert unter Berücksichtigung der Pseudosymmetrie $\frac{2}{m}$ (riding model nach Busing). Rechts: Bindungswinkel ($\sigma = 0.4-0.5^\circ$)

	A	B	Mittel		A	B	Mittel
C1 - C3	1.401	1.429	1.418	C1 - C2	1.518	1.514	1.554
C3 - C5	1.390	1.395	1.398	C3 - C4	1.519	1.515	-
C5 - C7	1.396	1.372	1.383	C7 - C8	1.511	1.534	1.548
C7 - C9	1.389	1.359	1.376	C9 - C10	1.517	1.533	-
C9 - C11	1.392	1.367	-	Mittel	1.516	1.524	1.551
C11 - C1	1.401	1.392	-	C5 - C6	1.526	1.526	1.55
Mittel	1.395	1.386	1.394	C11-C12	1.523	1.540	-
C6 - C12'	1.561	1.559	1.563	Mittel	1.525	1.533	1.552

	A	B	Mittel		A	B
11-1-3	119.0	117.8	118.4	11-1-2	121.4	122.4
1-3-5	119.9	118.2	119.1	3-1-2	119.6	119.8
3-5-7	117.9	118.8	118.4	3-5-6	122.3	120.6
5-7-9	119.9	120.1	120.0	7-5-6	119.1	120.0
7-9-11	119.6	120.3	120.0	5-7-8	120.0	120.3
9-11-1	118.1	119.1	118.6	9-7-8	120.1	119.5
Σ	714.4	714.3	714.5	5-3-4	121.5	121.5
				1-3-4	118.6	120.2
				1-11-12	121.4	120.5
				9-11-12	119.7	119.5
				11-9-10	120.6	120.1
				7-9-10	119.7	119.5
				5-6-12'	114.0	113.7
				11-12-6'	113.3	114.2

Tab. 3. Vergleich der Molekülabbmessungen [Å bzw. Grad] in einigen Cyclophanen

Nr.	Ring C-C	Brücke		Faltung δ	α	Spannungswinkel	
		C-CH ₂	CH ₂ -CH ₂			β	γ
1a	1.395	1.525	1.561	17.5°	16.3°	8.3°	114.5°
1b	1.394	1.514	1.569	15.2°	12.6°	11.2°	113.7°
1c	1.386	1.502	1.577	13.8°	11.8°	12.6°	114.4°
1d	- b)	1.518	1.565	19.0°	11.8°	12.5°	114.3°

Nr.	Ring- abstand	Torsions- winkel in Brücke	Versetzung der Ringe	Ref.
1a	3.16	(-) 15.3°	0.62	diese Arbeit
1b	3.09	6.4°	- a)	10)
1c	3.09	6°	- a)	10)
1d	3.12	16.0°	0.6	11)

a) Keine Versetzung; Ringe sind verdreht. - b) Nicht vergleichbar.

Der Winkel der Ebene 1–3–7–9 beträgt 15.8° (α). Der Sechsring mit seinen Methylgruppen liegt nicht in einer Ebene, sondern ist um die Achse C5–C11 um 17° gefaltet (δ). Der Winkel $\beta = 8.3^\circ$ ergibt sich aus der Abweichung von C6 aus der Ebene 3–5–7.

Einen Vergleich ausgewählter Molekülabbmessungen von **1a**, dem Stammkohlenwasserstoff **1b**¹⁰), dessen in den Ethanobrücken perfluorierten Derivats **1c**¹⁰) sowie der sogenannten „ β -Form von Bi(anthracen-9,10-dimethylen“¹¹) (**1d**, [2.2](9,10)Anthracenophan) enthält Tab. 3.

Auffallend ist die große Ähnlichkeit in den Konfigurationen von **1a** und **1d** (vergleichbare Verschiebung der Ringe, Torsionswinkel in der Brücke, Faltungswinkel), wenngleich vermutlich verschiedene Ursachen dafür verantwortlich sind: Während in **1d** durch die Verschiebung der Ringe gegeneinander die π - π -Abstoßung der beiden aromatischen Untereinheiten gemildert wird, d. h. diese Abweichung von der in **1b** bzw. **c** herrschenden „Normalgeometrie“ elektronischer Natur ist, sorgen in **1a** offensichtlich sterische Effekte für das Aneinandervorbeigleiten der beiden Benzolringe. Wie die Strukturparameter von **1c** zeigen, ruft die Perfluorierung der Molekülbrücken im Vergleich zu **1b** andererseits noch keine signifikanten geometrischen Veränderungen hervor.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung und dem *Deutschen Akademischen Austauschdienst* für die Gewährung eines Promotionsstipendiums (für S. H. E.). Die Strukturbestimmung wurde im Rahmen des *DFG-Sonderforschungsbereichs 127 „Kristallstruktur und chemische Bindung“* durchgeführt.

-
- 1) XV. Mitteil.: J. Kleinschroth und H. Hopf, *Angew. Chem.* **94**, 485 (1982); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **21** (1982).
2) D. T. Longone und L. H. Simanyi, *J. Org. Chem.* **29**, 3245 (1964).
3) D. J. Cram und H. J. Reich, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3515 (1969); vgl. D. J. Cram, R. B. Hornby, E. A. Truesdale, H. J. Reich, M. H. Delton und J. M. Cram, *Tetrahedron* **30**, 1757 (1974).
4) 4a) J. R. Schaefgen, *J. Polym. Sci.* **15**, 203 (1955). – 4b) W. F. Gorham, *J. Polym. Sci. A-1*, **4**, 3027 (1966).
5) 5a) P. Blickle und H. Hopf, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 449. – 5b) I. Böhm, H. Herrmann, K. Menke und H. Hopf, *Chem. Ber.* **111**, 523 (1978). – 5c) A. F. Mourad und H. Hopf, *Chem. Ber.* **113**, 2358 (1980).
6) S. H. Ettamany und H. Hopf, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 4901.
7) F. Vögtle und P. Neumann, *Top. Curr. Chem.* **48**, 67 (1974).
8) 8a) C. L. Coulter und K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr.* **16**, 667 (1963). – 8b) A. W. Hanson und M. Röhrli, *Acta Crystallogr., Sect. B* **28**, 2287 (1972). – 8c) H. Irngartinger, J. Hekeler und B. M. Lang, *Chem. Ber. zur Veröffentl. eingesandt.* – 8d) Literaturzusammenfassung: F. Vögtle und G. Hohner, *Top. Curr. Chem.* **74**, 1 (1978).
9) D. J. Cram und J. M. Cram, *Acc. Chem. Res.* **4**, 204 (1971).
10) H. Hope, J. Bernstein und K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr., Sect. B* **28**, 1733 (1972).
11) A. Wada und T. Tanaka, *Acta Crystallogr., Sect. B* **33**, 355 (1977).

[32/82]