

Kristall- und Molekularstruktur des Anthrachinonophans [2.0.0](1,4)Benzeno(1,8)anthrachinono(1,4)benzenophan

Hermann Irrgartinger* und Jürgen Hekeler

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

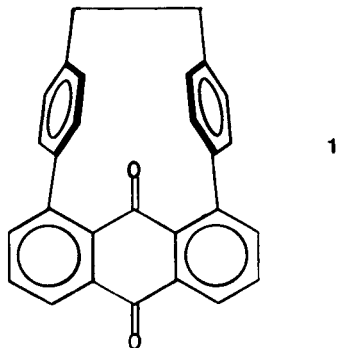
Eingegangen am 11. Mai 1982

Die beiden Phenylenringe in der [5.2]Paracyclophan-Untereinheit des [2.0.0](1,4)Benzeno(1,8)-anthrachinono(1,4)benzenophans (**1**) sind um 37.6° gegeneinander geneigt und wannenförmig deformiert. Die Wechselwirkungen der ins Molekülinnere zeigenden Carbonylgruppe mit dem Paracyclophan-System verursachen eine starke wannenförmige Deformation des Chinonringes in der Anthrachinon-Einheit.

Crystal and Molecular Structure of the Anthraquinonophane [2.0.0](1,4)Benzeno(1,8)anthraquinono(1,4)benzenophane

Both phenylene rings in the [5.2]paracyclophane subunit of the anthraquinonophane [2.0.0](1,4)benzeno(1,8)anthraquinono(1,4)benzenophane (**1**) are tilted by 37.6° . They show a boat-like deformation. The carbonyl group pointing towards the interior of the molecule interacts with the paracyclophane system. From this a strong boat-like deformation of the quinone ring of the anthraquinone moiety results.

Für das verbrückte Anthrachinonophan [2.0.0](1,4)Benzeno(1,8)anthrachinono(1,4)benzenophan (**1**) fanden Vögtle et al. durch sterische Spannung verursachte spektroskopische Eigentümlichkeiten¹⁾. Insbesondere die starke Tieffeldverschiebung des Signals des C-Atoms der endocyclischen Carbonylgruppe im ¹³C-NMR-Spektrum kann als Sonde für die Art der Verbrückung des Anthrachinonophansystems verwendet werden¹⁾. Um die sterischen Verhältnisse innerhalb des Anthrachinonophans **1** eindeutig zu klären, haben wir eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.



Ergebnisse und Diskussion der Molekularstruktur

Die Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Abb. 1 eingetragen. Das Molekül 1 enthält die Struktureinheit eines [5.2]Paracyclophans. Wegen der unterschiedlichen Längen der Brücken sind die beiden Phenylenringe B und C nicht parallel zueinander angeordnet, sondern um 37.6° gegeneinander geneigt. Der Abstand an der Ethano-

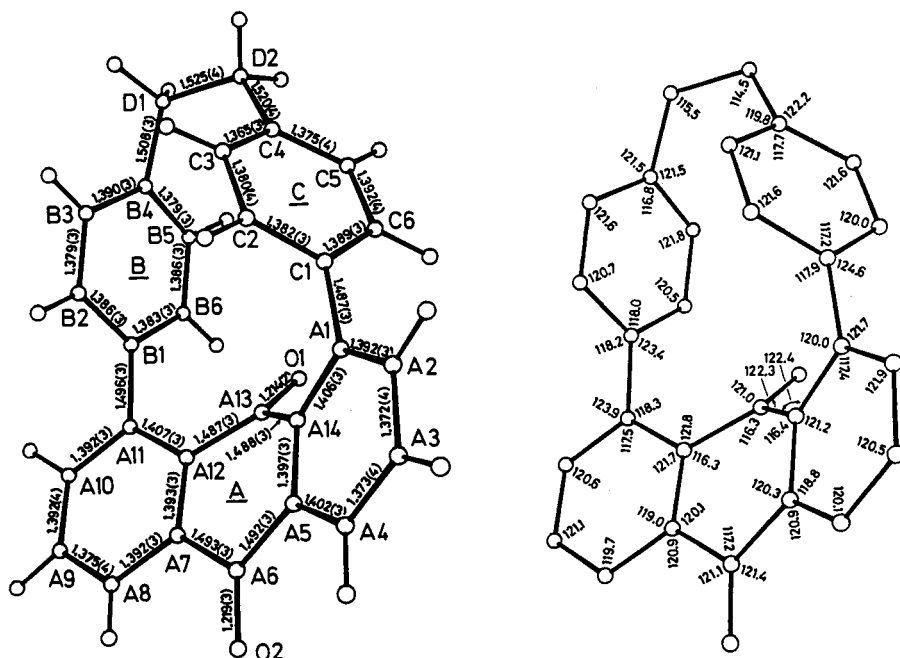


Abb. 1. Bindungslängen (Å) und Atombezeichnungen sowie Bindungswinkel ($^\circ$, Standardabweichungen 0.2°) in 1

Tab. 1. Interplanarwinkel in 1

Ebene 1	Ebene 2	Winkel
A5, A7, A12, A14	A1, A2, A3, A4, A5, A14	14.1
A5, A7, A12, A14	A7, A8, A9, A10, A11, A12	11.8
A5, A7, A12, A14	A5, A6, A7	12.0
A5, A7, A12, A14	A12, A13, A14	33.9
A5, A7, A12, A14	B1, B2, B3, B4, B5, B6	112.6
A5, A7, A12, A14	C1, C2, C3, C4, C5, C6	92.1
A1, A2, A3, A4, A5, A14	C1, C2, C3, C4, C5, C6	101.7
A7, A8, A9, A10, A11, A12	B1, B2, B3, B4, B5, B6	82.0
C2, C3, C5, C6	C3, C4, C5	6.5
C2, C3, C5, C6	C6, C1, C2	5.9
B1, B2, B3, B4, B5, B6	C1, C2, C3, C4, C5, C6	37.6
B2, B3, B5, B6	B6, B1, B2	5.3
B2, B3, B5, B6	B3, B4, B5	5.6

brücke zwischen B4 und C4 beträgt 2.877 Å und an der Anthrachinonbrücke zwischen B1 und C1 4.538 Å. Wie für ein Paracyclophan zu erwarten war, sind die Phenylenringe wannenförmig deformiert. Die Neigung der Ebenen durch die Atome 1,2,6 bzw. 3,4,5 im B- und C-Ring gegen den jeweiligen „Wannenboden“ (Atome Nr. 2,3,5,6) beträgt im Durchschnitt 5.8° (Tab. 1). Der Vergleichswert im sterisch stärker gespannten [2.2]Paracyclophan beläuft sich auf 12.6° ²⁾. Trotz des größeren Abstandes auf der Anthrachinonseite in **1** liegt die Deformation der Phenylenringe auf beiden Seiten in der gleichen Größenordnung, da sich auch die Verbiegung der Benzolringe B und C aus der parallelen Anordnung eines unverbrückten 1,8-Diphenylanthrachinons auswirkt und die Spannung somit gleichmäßig verteilt wird.

Der Torsionswinkel B4–D1–D2–C4 von 26.8° an der Ethanobrücke ist auffallend hoch. Auf Grund dieser sterisch günstigen, gestaffelten Anordnung und der höheren Gliederzahl der zweiten Brücke ist die zentrale C–C-Bindung der Ethanobrücke (D1–D2 1.525 Å; Abb. 1) im Gegensatz zu [2_n]Cyclophanen³⁾ nicht gedehnt.

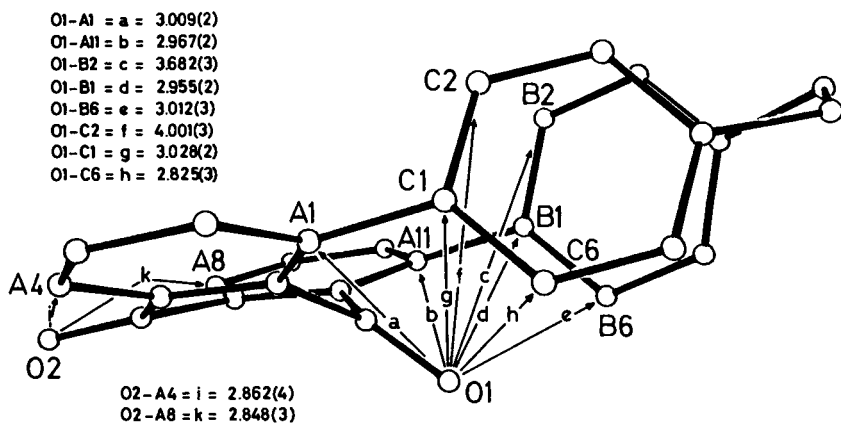


Abb. 2. Intramolekulare Wechselwirkungen (Å) der Sauerstoffatome in **1** zu ihren nächsten Nachbarn

Die phanartige Verbrückung in 1,8-Position am Anthrachinon bedingt starke Wechselwirkungen mit der ins Innere des Gesamtmoleküls ragenden Carbonylgruppe (A13–O1) (Abb. 2). Dadurch wird der Chinonring der Anthrachinoneinheit stark wannenförmig deformiert (Abb. 2). Die Ebene E1 durch die Atome A12, A13, A14 ist um 33.9° gegen die Ebene E2 durch die Atome A5, A7, A12, A14 geneigt. O1 liegt 1.22 Å oberhalb der Ebene E2 und zeigt auch noch eine Abweichung von 0.13 Å von der Ebene E1. Die entsprechenden Deformationen an der nach außen zeigenden Carbonylgruppe sind naturgemäß kleiner (Tab. 1). Das unsubstituierte Anthrachinon ist planar gebaut⁴⁾. Die Wechselwirkung der inneren Carbonylgruppe in **1** mit den beiden Phenylenringen verursacht auch eine Verkippung der beiden Ringe B und C, so daß diese um 112.6 bzw. 92.1° gegen die Ebene E2 geneigt sind (Tab. 1). Trotz der starken Deformationen zeigen die Bindungslängen im Vergleich zum unsubstituierten Anthrachinon⁴⁾ keine signifikanten Unterschiede.

Die Packung der Moleküle im Kristall ist durch eine antiparallele Orientierung der aus dem Molekülinnern herausragenden Carbonylgruppen (A13 – O1) charakterisiert.

F. Vögtle und R. Wingen sei für eine Substanzprobe von 1 gedankt. Für Sachbeihilfen danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt.

Experimenteller Teil

Aus Isopropylalkohol kristallisiert 1 in monoklinen Prismen der Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 4$ Molekülen in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten, die aus 62 Reflexen hoher Ordnung ermittelt wurden, betragen $a = 16.208$ (2), $b = 8.826$ (1), $c = 14.232$ (1) Å; $\beta = 94.94^\circ$ (1); $D_c = 1.36$ Mg/m³. Mit einem Kristall der Größe $0.36 \times 0.45 \times 0.30$ mm³ wurden auf einem Einkristalldiffraktometer (AED-Siemens, Mo- K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, 2 Θ - ω -Abtastung) bis zu einem Bereich von $\sin \Theta/\lambda < 0.661$ Å⁻¹ die Intensitäten von 4605 unabhängigen Reflexen vermessen. Davon wurden 1815 Reflexe als unbeobachtet angesehen ($F_o^4/[\sigma(F_o^2)]^2 < 5$). Die Lorentz- und Polarisationskorrektur haben wir vorgenommen. Absorptionseffekte wurden vernachlässigt. Die Kristallstruktur haben wir durch Direkte Methoden mit Hilfe des Programms MULTAN⁵ gelöst. Die Wasserstofflagen wurden an chemisch sinnvollen Positionen berechnet. Die Verfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate im Vollmatrix-Verfahren mit anisotropen Temperaturfaktoren für die C- und O-Atome und isotropen Temperaturfaktoren für die H-Atome. In die Verfeinerung wurden 460 unbeobachtete Reflexe, für die $|F_c| > kF_o$ galt, miteinbezogen. Der endgültige konventionelle R -Wert beläuft sich auf 0.055 (ohne unbeobachtete Reflexe) bzw. 0.064 (mit unbeobachteten Reflexen). Die Atomkoordinaten sind in Tab. 2 aufgelistet. Die Streufaktoren stammen aus den International Tables for X-Ray Crystallography⁶. Sämtliche Rechnungen wurden im Rechenzentrum der Universität Heidelberg durchgeführt (IBM 370-168)⁷.

Tab. 2. Atomkoordinaten von 1 ($\times 10^4$ für die C- und O-Atome, $\times 10^3$ für die H-Atome) und thermische Parameter ($\times 10^3$ Å²) mit Standardabweichungen (in Klammern).

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

Atom	$\underline{x/a}$	$\underline{y/b}$	$\underline{z/c}$	U_{eq}/U_{iso}	Atom	$\underline{x/a}$	$\underline{y/b}$	$\underline{z/c}$	U_{eq}/U_{iso}
O1	2738 (1)	3977 (2)	5674 (1)	52 (1)	A14	2038 (1)	4636 (2)	4192 (1)	42 (1)
O2	3218 (1)	7318 (2)	2824 (1)	82 (1)	B1	3837 (1)	1295 (2)	5216 (1)	40 (1)
A1	1232 (1)	4057 (3)	4281 (1)	46 (1)	B2	3391 (1)	93 (3)	4722 (2)	47 (1)
A2	591 (2)	4738 (3)	3698 (2)	64 (2)	B3	2966 (1)	-1053 (3)	5191 (2)	50 (1)
A3	731 (2)	5929 (4)	3061 (2)	72 (2)	B4	2955 (1)	-1030 (2)	6167 (1)	43 (1)
A4	1523 (2)	6441 (3)	2961 (2)	64 (2)	B5	3462 (1)	79 (3)	6652 (2)	50 (1)
A5	2194 (1)	5769 (2)	3503 (1)	49 (1)	B6	3903 (1)	1223 (3)	6190 (1)	49 (1)
A6	3063 (2)	6188 (3)	3329 (1)	54 (1)	C1	1107 (1)	2584 (3)	4848 (1)	43 (1)
A7	3731 (1)	5081 (3)	3727 (1)	47 (1)	C2	1000 (1)	1133 (3)	4375 (2)	53 (1)
A8	4524 (2)	5154 (3)	3423 (2)	56 (1)	C3	1049 (1)	-322 (3)	4848 (2)	58 (2)
A9	5109 (2)	4037 (3)	3745 (2)	62 (2)	C4	1213 (1)	-382 (3)	5805 (2)	54 (1)
A10	4913 (1)	2787 (3)	4340 (2)	53 (1)	C5	1228 (1)	1053 (4)	6292 (2)	60 (1)
A11	4131 (1)	2697 (3)	4673 (1)	41 (1)	C6	1177 (1)	2532 (3)	5828 (2)	54 (1)
A12	3558 (1)	3913 (2)	4386 (1)	40 (1)	D1	2366 (1)	-2074 (3)	6663 (2)	57 (1)
A13	2764 (1)	4099 (2)	4827 (1)	41 (1)	D2	1459 (2)	-1974 (4)	6281 (3)	76 (2)
HA2	1 (2)	424 (3)	373 (2)	89 (9)	HB6	424 (1)	206 (3)	658 (2)	63 (7)
HA3	24 (2)	651 (3)	264 (2)	97 (9)	HC2	94 (1)	114 (3)	372 (2)	72 (8)
HA4	167 (2)	720 (3)	252 (2)	82 (9)	HC3	102 (1)	-133 (3)	449 (2)	72 (8)
HA8	465 (1)	604 (3)	298 (1)	55 (6)	HC5	134 (1)	105 (3)	696 (2)	61 (7)
HA9	566 (2)	403 (3)	354 (2)	68 (7)	HC6	125 (1)	352 (3)	619 (2)	58 (7)
HA10	531 (1)	195 (3)	453 (1)	47 (6)	HD1a	239 (1)	-169 (3)	739 (2)	76 (8)
HB2	335 (1)	7 (3)	403 (2)	49 (6)	HD1b	254 (1)	-320 (3)	670 (2)	74 (8)
HB3	262 (1)	-182 (3)	483 (2)	59 (7)	HD2a	113 (2)	-206 (4)	684 (2)	98 (10)
HB5	345 (1)	11 (3)	738 (2)	59 (6)	HD2b	134 (2)	-303 (4)	577 (2)	117 (10)

- 1) R. Wingen und F. Vögtle, Chem. Ber. **113**, 676 (1980).
- 2) H. Hoppe, J. Bernstein und K. N. Trueblood, Acta Crystallogr., Sect. B **28**, 1733 (1972).
- 3) ^{3a)} A. W. Hanson und T. S. Cameron, J. Chem. Res. (S) **1980**, 336; (M) **1980**, 4201. –
^{3b)} H. Irngartinger, J. Hekeler und B. M. Lang, Chem. Ber. **116**, 527 (1983).
- 4) A. Prakash, Acta Crystallogr. **22**, 439 (1967).
- 5) J. P. Declercq, G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, Acta Crystallogr., Sect. A **29**, 231 (1973).
- 6) International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham 1974.
- 7) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50241, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[154/82]