

Selbstorganisation von Molekülen über kovalente Bindungen: Selektive Tetramerisierung eines *p*-Chinodimethans

von **Junes Ipaktschi***, **Rahman Hosseinzadeh**, **Peter Schlaf** und **Erhard Dreiseidler**

Institut für Organische Chemie, Justus-Liebig-Universität Giessen, Heinrich-Buff-Ring 58, D-35392 Giessen

und **Richard Goddard**

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim/Ruhr

Self-Organization of Molecules by Covalent Bonds: Selective Tetramerization of a *p*-Quinodimethane

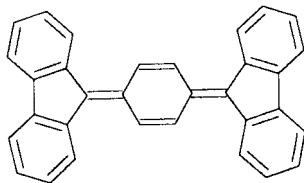
A simple and efficient synthesis of paracyclophane derivatives based on self-organization of a quinodimethane is described. Treatment of dibromides **5a–d** with mercury afforded in high yield the macrocyclic compounds **6a–d**. Interestingly, these compounds change the color on grinding and heating, from colorless to violet. The structure of **6a–d** was determined by spectroscopic analyses. Single-crystal structure analysis of **6b** and **6c** confirmed the proposed structure.

1. Einleitung. – Das Aufkommen der Selbstorganisation als ein neues Prinzip in der chemischen Synthese hat zu einer Vielzahl neuartiger molekularer Assoziate und supramolekularer Anordnungen geführt [1][2]. Das Vorbild für die Bildung supramolekularer Strukturen ist die Natur mit ihrer Vielfalt an hochkomplexen und biologisch wichtigen Molekülen, wie z.B. den Protein- oder DNA-Strukturen. Diese Aggregate erhalten ihre dreidimensionale Gestalt durch schwache Wechselwirkungskräfte, wie z.B. durch die Wasserstoffbrückenbindungen, die besonders wegen ihrer hohen Selektivität und Richtungsabhängigkeit für die Konstruktion von grossen molekularen und supramolekularen Architekturen sehr gut geeignet sind [2b]. Daneben haben sich auch andere nichtkovalente Wechselwirkungskräfte wie z.B. π -Donor- π -Acceptor-Wechselwirkungen [3][4] *van der Waals*-Wechselwirkungen [1][2] und Chelatisierungen [4] zur Steuerung von Selbstorganisationsprozessen als geeignet erwiesen. Darüber hinaus ist durch Einbeziehen der koordinativen Bindungen von Übergangsmetallen mit organischen Liganden in das Selbstorganisationskonzept eine nicht abzusehende Zahl an konstruierbaren supramolekularen Architekturen gegeben [5].

Für Selbstorganisationsprozesse ist bislang die (C–C)- σ -Bindung wenig berücksichtigt worden [6]. Prinzipiell sind kovalente Bindungen auch für Selbstorganisationsprozesse geeignet, vorausgesetzt, sie sind schwach genug, um in einem reversiblen Prozess wohldefinierte Strukturen entstehen zu lassen [6]. Auf der Suche nach solchen schwachen (C–C)- σ -Bindungen sind wir auf eine Verbindung gestossen, die seit längerem bekannt ist.

Anfang der fünfziger Jahre interessierte sich *Georg Wittig* für das Chinodimethan-Derivat **1** [7a]. Beim Versuch, diese Verbindung durch Dehalogenierung von **5a** herzustellen, wurde ein farbloser kristalliner Kohlenwasserstoff erhalten, dessen Eigenschaften nicht mit der vermuteten Struktur **1** in Einklang zu bringen waren [7].

Durch osmometrische und ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen konnte gezeigt werden, dass dieser Kohlenwasserstoff das Vierfache der Molmasse von **1** besitzt und es sich somit um eine cyclische Verbindung mit der Summenformel $C_{128}H_{80}$ handelte [7b]. In Ermangelung leistungsstarker spektroskopischer und kristallographischer Methoden konnte die Struktur dieses Makrocyclus nicht genau ermittelt werden [7].



1

Wir haben die Untersuchungen von *Wittig* aufgegriffen und konzentrierten unsere Bemühungen in erster Linie auf die Lösung des Strukturproblems. Hier berichten wir über die NMR-spektroskopische Analyse des Makrocyclus **6a**, dessen Derivate **6b–d**, über die Einkristallstrukturanalysen von **6b** und **6c** sowie über die Möglichkeit, (C–C)- σ -Bindungen in Selbstorganisationsprozesse einzubeziehen.

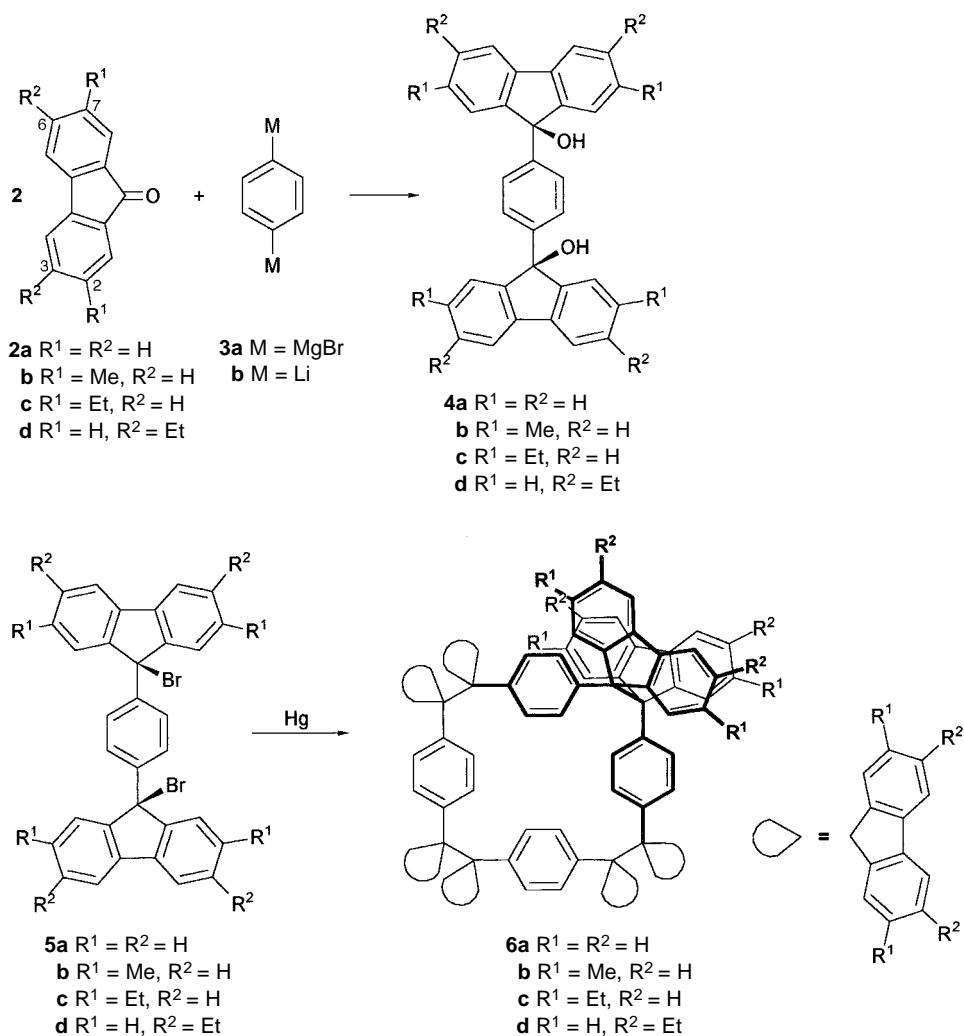
2. Herstellung der Verbindungen 6a–d. – Die Verbindungen **6a–d** wurden in wenigen Schritten in Anlehnung an das von *Wittig* [7b] beschriebene Verfahren aus den gut zugänglichen Ausgangsmaterialien in hohen Gesamtausbeuten hergestellt (*Schema 1*).

Während 2,7-substituierte Fluorenone gut zugänglich sind, wurde für 3,6-Diethylfluoren **2d** eine Methode zur Herstellung grösserer Mengen ausgearbeitet. Ausgehend von 3,6-Dibromophenanthren-9,10-chinon (**7**) wurde 3,6-Dibromo-9H-fluoren-9-on (**8**) hergestellt und anschliessend mittels einer Pd-katalysierten Kopplungsreaktion in **9** umgewandelt. Desilylierung gefolgt von katalytischer Hydrierung ergab **2d**. Die Fluorenone **2a–d** wurden mittels **3a** oder **3b** zuerst zu den Diolen **4a–d** umgesetzt. Diese wurden anschliessend mit HBr in AcOH in die entsprechenden Dibromide **5a–d** übergeführt. Die Kohlenwasserstoffe **6a–d** erhielt man in hohen Ausbeuten von bis zu 97% durch 3 h Behandeln von **5a–d** mit Hg in siedendem Benzol unter Ar als farblose Kristalle, die Lösungsmittel im Kristallgitter enthalten¹⁾.

Die LSI-massenspektrometrische Analyse von **6a** bestätigte die Summenformel $C_{128}H_{80}$. Ebenso wurden für **6b** und **6c** oder **6d** die zu erwartenden Massen für die Summenformeln $C_{144}H_{112}$ bzw. $C_{160}H_{144}$ detektiert. Unter den LSI-MS-Bedingungen fragmentierten die Tetramere bevorzugt in die monomeren Einheiten, die die grösste Intensität aufwiesen. Stark exponentiell abfallend waren entsprechende dimere und trimere Fragmente zu beobachten. Die Intensität des Molekionenpeaks liess sich nicht in die Reihe der exponentiell abfallenden Intensitäten der mono-, di- und

¹⁾ Die Verbindung **6a** bildete z.B. mit Toluol eine Einschlussverbindung im Verhältnis 1:1 und mit 1,2-Dichloroethan im Verhältnis 1:2 sowie **6c** eine solche mit Benzol im Verhältnis 1:2 und mit Anilin im Verhältnis 1:3.

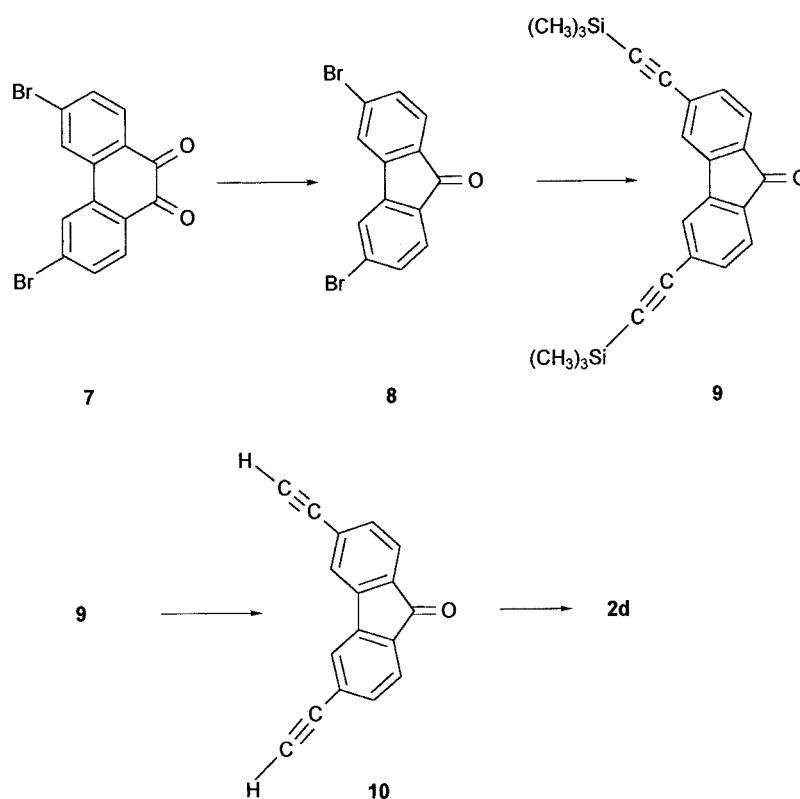
Schema 1



trimeren Fragmente einordnen. Bei **6a–d** waren die Intensitäten dieser Peaks gleich bzw. doppelt so stark wie die Intensität der trimeren Fragmente.

3. Eigenschaften der Verbindungen 6a–d. – Wie von *Wittig* schon für **6a** beobachtet wurde [7], ist das Verhalten dieser Kohlenwasserstoffe gegenüber Energiezufuhr besonders auffallend. Durch Erhitzen der Lösung der farblosen Kristalle, oder durch Verreiben der Feststoffe auf einer rauhen Oberfläche entsteht eine sehr intensive, blauviolette Farbe. Die Violettfärbung der Lösungen von **6a–d** kann durch Messung der UV/VIS-Spektren verfolgt werden. So beobachtet man beim Erhitzen der Lösungen

Schema 2



dieser Verbindungen, z.B. in Toluol, bei *ca.* 570 nm das Auftreten einer breiten Absorptionsbande. Die Intensität dieser Bande nimmt im Verlauf von mehreren Stunden bei gleicher Temperatur, aber auch durch die Erhöhung der Temperatur zu. Nach dem Abkühlen der Lösung verschwindet die violette Farbe, und die Makrocyclen **6a–d** können unverändert wieder zurückgewonnen werden.

Nach den NMR-Spektren (s. u.) ist die farbgebende Komponente in nicht-detectierbaren Konzentrationen vorhanden. Die blauvioletten, benzolischen Lösungen von **6a** und **6c** zeigen nur ein äusserst schwaches ESR-Signal. Aufgrund der Reaktion der blauvioletten Lösung von **6a** mit Tributylstannan ist zu vermuten, dass es sich bei der farbgebenden Substanz um das Chinodimethan **1** handelt. Während **6a** bei Raumtemperatur keine Reaktion mit Tributylstannan eingeht, entfärbt sich beim Erhitzen von **6a** in Benzol die anfänglich blaugefärbte Lösung, und man erhält quantitativ 9,9'-(1,4-Phenylen)bis[9*H*-fluoren].

4. NMR-Spektroskopische Untersuchungen von 6a–d. – Besonders aufschlussreich für die Ermittlung der Strukturen von **6a–d** sind die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren.

Durch den Einbau von Substituenten an den Positionen 2,7- bzw. 3,6- des Fluoren-Teilstücks konnte das Strukturmodell verfeinert werden.

Für **6a** ($C_{128}H_{80}$) beobachtet man im 1H -NMR-Spektrum Signale für 10 verschiedene H-Atome und im ^{13}C -NMR-Spektrum die von 16 verschiedenen C-Atomen. Die Analyse des 1H -NMR-Spektrums bei Temperaturen zwischen -87° (farblose Lösung) und $+150^\circ$ (tief blauviolette Lösung) zeigt keine Änderung in der Anzahl der Signale der getrennt beobachtbaren H-Atome und der Kopplungsmuster.

Durch Austausch der Protonen der Benzol-Einheiten zwischen den Fluoren-Einheiten von **6a** durch D-Atome konnten die NMR-Spektren vereinfacht werden²⁾. Demnach erkennt man im 1H -NMR-Spektrum von **6a** zwei verschiedene Sorten von Signalen für H-Atome am 'inneren' Benzol-Ring, die lediglich eine *meta*-Kopplung erkennen lassen.

Von den in Frage kommenden fünf Punktgruppen³⁾, die bei **6a** im ^{13}C -NMR-Spektrum zu den beobachteten 16 Signalen (formal achtfache Symmetrie) führen, bleiben, nach Berücksichtigung des Kopplungsmusters der H-Atome an den 'inneren' Benzol-Ringen im 1H -NMR-Spektrum und unter der Annahme, dass die über die beiden sp^3 -C-Atome verknüpften Fluoren-Reste *gauche* zueinander stehen⁴⁾, die beiden Konformationen mit den Punktgruppen D_{2d} und D_4 übrig. Die D_4 -Symmetrie erfordert, dass im Makrocyclus **6a** eine gemeinsame C_2 -Achse in der Ebene von jeweils zwei gegenüberliegenden 'inneren' Benzol-Ringen liegt (all-lateral-Konformation). Modellbetrachtungen zeigen eine extreme sterische Wechselwirkung dieser vier 'inneren' Benzol-Ringe in dieser Konformation. Dagegen können bei der Konformation mit D_{2d} -Symmetrie die jeweils gegenüberliegenden 'inneren' Benzol-Ringe beliebig gegeneinander geneigt sein, aber nicht unabhängig voneinander. Selbst eine 'face-to-face'-Orientierung, wie beim [2.2.2]Paracyclophan, ist möglich [10].

Interessanterweise beobachtet man im ^{13}C -NMR-Spektrum von **6b** und **6c** einen im Vergleich zu **6a** doppelten Signalsatz. Die Kohlenwasserstoffe **6b** und **6c** zeigen 32 voneinander getrennt beobachtbare Signale für die C-Atome des Kerngerüsts, zwei davon für die quarternären sp^3 -C-Atome, sowie jeweils vier Signalsätze für die Me- bzw. Et-Gruppen. Im 1H -NMR-Spektrum werden im Aromatenbereich Signale für 16 chemisch verschiedene H-Atome und im Aliphatenbereich für vier verschiedene Me- bzw. Et-Gruppen angezeigt. Die $^1H, ^1H$ -COSY-Daten von **6c** zeigen, dass die vier H-Atome am 'inneren' Benzol-Ring jeweils alle verschieden sind und daher in diesen Benzol-Ringen keine Symmetrieelemente liegen können. Offensichtlich wird durch die Substitution von **6a** in 2,7-Stellung der Fluoren-Einheiten mit einer Me- oder Et-Gruppe die Symmetrie des Makrocyclus um die Hälfte verringert³⁾. Durch die

2) 1H -NMR (200 MHz, (D_7) DMF): 7,91 (*d*, 8 arom. H); 7,66 (*d*, 8 arom. H); 7,58 (*d*, 8 arom. H); 7,50 (br. *dd*, 8 arom. H); 7,18 (br. *dd*, 8 arom. H); 7,01 (br. *dd*, 8 arom. H); 6,73 (br. *dd*, 8 arom. H); 6,21 (*d*, 8 arom. H). ^{13}C -NMR (50 MHz, (D_7) DMF): 147,47 (8 arom. C); 147,08 (8 arom. C); 142,92 (8 arom. C); 140,93 (8 arom. C); 140,33 (8 arom. C); 129,51 (8 arom. CH); 129,10 (8 arom. CH); 128,00 (8 arom. CH); 126,58 (8 arom. CH); 126,02 (8 arom. CH); 125,82 (8 arom. CH); 120,79 (8 arom. CH); 120,10 (8 arom. CH); 65,26 (8 C). LSI-MS (NBA): 1634,5 (0,9, M^+ , $C_{128}H_{64}D_{16}^+$; ber. 1634,2), 1226,1 (0,4, $3/4 M^+$), 817,0 (4,2, $1/2 M^+$), 408,6 (100, $1/4 M^+$).

3) Für die Konformation mit achtfacher Symmetrie kommen hier die fünf Punktgruppen C_{4v} , C_{4h} , D_{2h} , D_{2d} und D_4 , sowie für die mit vierfacher Symmetrie die fünf Punktgruppen C_{2v} , C_{2h} , C_4 , D_2 und S_4 in Frage, vgl. z.B. [8].

4) Für die Konformationsanalyse von 9,9'-Diphenyl-9,9'-bi[9*H*-fluoren], s. [9].

sterische Hinderung der Substituenten an den Positionen 2 und 7 gehen sich die gegenüberstehenden Fluoren-Einheiten⁵⁾ aus dem Weg, und es wird eine Konformation mit S_4 -Symmetrie eingenommen. Im Gegensatz zu **6a** ist ein Vorbeigleiten der gegenüberstehenden Fluoren-Reste jedoch nicht mehr möglich.

Plaziert man dagegen die Et-Gruppen wie im Beispiel **6d** an den Positionen 3 und 6, so stehen sich diese Gruppen nicht im Wege, so dass sich die gegenüberstehenden Fluoren-Einheiten wiederum aneinander vorbeibewegen können. Der resultierende Makrocyclus zeigt einen ähnlichen Satz von Signalen in den ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren und damit die gleiche Symmetrie wie die nicht-substituierte Verbindung **6a**.

Kraftfeldrechnungen haben ergeben, dass für den Makrocyclus **6a** und seine Derivate **6b–d** grundsätzlich die Konformation mit S_4 -Symmetrie ('twist'-Bootform) am stabilsten ist⁶⁾. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit den NMR-Spektren von **6b** und **6c**. Die Kohlenwasserstoffe **6a** und **6d** hätten jedoch die Möglichkeit, von einer Konformation mit S_4 -Symmetrie durch das Vorbeigleiten der gegenüberstehenden Fluoren-Einheiten in eine andere Konformation mit S_4 -Symmetrie überzugehen ('twist'-Bewegung). Dabei würden sie als Übergangszustand die Konformation mit D_{2d} -Symmetrie durchlaufen. Da sich das ^1H -NMR-Spektrum dieser Makrocyclen auch bei einer Temperatur von -87° nicht ändert, benötigt diese Bewegung eine sehr kleine Aktivierungsenergie, wie auch am Modell gezeigt werden kann. Es resultiert ein zeitlich gemittelt NMR-Spektrum, welches eine doppelt so hohe Symmetrie erscheinen lässt. Werden jedoch in 2,7-Position der Fluoren-Einheiten Alkylreste eingebaut, so ist diese 'twist'-Bewegung blockiert und das Molekül in S_4 -Symmetrie gefangen.

5. Kristallstrukturanalyse von 6b und 6c. – Die für die Strukturanalyse geeigneten Einkristalle von **6b** und **6c** wurden aus Mesitylen bzw. Benzol erhalten. Beide Verbindungen kristallisieren in trikliner Form mit Raumgruppe $P\bar{1}$. Verbindung **6b** enthält 5,5 equiv. Lösungsmittelmoleküle pro Formeleinheit im Kristallgitter und **6c** 7,5 equiv. Für beide Makrocyclen wurden pro Elementarzelle je zwei Formeleinheiten ermittelt. In *Tab. 1* sind die kristallographischen Daten und in den *Tab. 2* und *3* ausgewählte Bindungslängen bzw. Diederwinkel angegeben. Die *Fig. 1* und *2* geben die Strukturen von **6b** und **6c** im Kristall als Kugel-Stab-Modelle wieder. Die kristallographischen Daten bestätigten die Ergebnisse der NMR-Untersuchungen. Auch im Festkörper haben **6b** und **6c** eine Konformation mit lokaler Punktgruppensymmetrie S_4 .

Durch die Grösse der einzelnen Moleküle verursacht sind die R -Werte relativ hoch (8,5% für **6b** bzw. 12,8% für **6c**). Trotzdem sind die Ergebnisse der Kristallstrukturanalysen sehr gut, wie die Übereinstimmung der jeweils vier unabhängigen ($\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{C}_{\text{sp}^3}$)-Kernabstände zwischen den beiden Fluoren-Einheiten der jeweiligen Moleküle zeigt. Wie man aus der *Tab. 2* entnehmen kann, ist in allen Fällen die Übereinstimmung der einzelnen Werte kleiner als das Dreifache der jeweiligen Standardabweichungen. Die mittleren Kernabstände sind mit 1,621(5) Å bei **6b** und 1,625(7) Å bei **6c** für eine ($\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{C}_{\text{sp}^3}$)-Einfachbindung relativ lang (für lange (C–C)- σ -Bindungen, s. [14]). Für

⁵⁾ Als 'gegenüberstehend' werden z.B. in **6b** die vier Fluoren-Paare mit C(37) und C(130), C(22) und C(73), C(58) und C(109) sowie C(94) und C(1) (s. u., *Fig. 1*) bezeichnet.

⁶⁾ Für die Berechnungen wurde das Kraftfeld MM3* in Macromodel Version 3.5a von Still [11] und ein IBM-RS-600-Rechner benutzt.

Tab. 1. *Kristallographische Daten und Messparameter von 6b und 6c*

	6b	6c
Summenformel	C ₁₄₄ H ₁₁₂ · 5,5 C ₉ H ₁₂	C ₁₆₀ H ₁₄₄ · 7,5 C ₆ H ₆
Kristalldimensionen	0,49 × 0,49 × 0,7 mm	0,35 × 0,63 × 1,05 mm
Farbe und Habitus	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)
Zellkonstanten	$a = 19,103(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 107,303(11)^\circ$ $b = 19,349(3) \text{ \AA}$, $\beta = 100,263(11)^\circ$ $c = 24,715(3) \text{ \AA}$, $\gamma = 112,965(12)^\circ$	$a = 17,8905(10) \text{ \AA}$, $\alpha = 90,2100(10)^\circ$ $b = 18,6345(11) \text{ \AA}$, $\beta = 95,6090(10)^\circ$ $c = 25,8147(15) \text{ \AA}$, $\gamma = 112,8460(10)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	7567,1(18) \AA^3	7884,9(8) \AA^3
Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 2$	$Z = 2$
röntgenographische Dichte (ber.)	1,10 g/cm ³	1,12 g/cm ³
linearer Absorptionskoeffizient	0,46 mm ⁻¹	0,06 mm ⁻¹
Diffraktometer	<i>Enraf-Nonius-CAD4</i> -Diffraktometer	<i>Siemens-SMART</i> -Diffraktometer
Strahlungsquelle	MoK α ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$)	MoK α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$)
Monochromator	Graphit	Graphit
gemessene Reflexe	31793	28121
unabhängige Reflexe	31021	19054
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	13954	11311
$(\sin\theta/\lambda)_{\max}$	0,63 \AA^{-1}	0,53 \AA^{-1}
Korrekturen	keine Absorptionskorrektur	keine Absorptionskorrektur
Strukturberechnung und Verfeinerung	gegen F^2 mit SHELXS-97 [12] bzw. SHELXL-97 [13]; die Besetzung der Lösungsmittelmoleküle wurde verfeinert (Besetzungsparameter, 0,492–0,952); die H-Atome wurden mit idealisierten Positionen an die nicht-fehlgeordneten C-Atome gerechnet; 1646 Parameter wurden verfeinert; <i>Chebyshev</i> -Gewichtung $R_1 = 0,085$, $wR_2 = 0,245$; max./min. Restelektronendichte +0,490/–0,361 eA ⁻³	gegen F^2 mit SHELXS-97 [12] bzw. SHELXL-97 [13]; sieben Et-Gruppen sind fehlgeordnet (50 : 50); die Besetzung der Lösungsmittelmoleküle wurde verfeinert (Besetzungsparameter, 0,532–0,952); die H-Atome wurden mit idealisierten Positionen an die nichtfehlgeordneten C-Atome gerechnet; 1622 Parameter wurden verfeinert; $R_1 = 0,120$, $wR_2 = 0,305$; max./min. Restelektronendichte +0,476/–0,415 eA ⁻³

Tab. 2. *Ausgewählte Kernabstände [\AA] von 6b und 6c*

6b	6c	6b	6c
C(1)–C(130)	1,608(3)	C(1)–C(144)	1,623(9)
C(22)–C(37)	1,624(3)	C(24)–C(41)	1,618(8)
C(58)–C(73)	1,621(3)	C(64)–C(81)	1,634(8)
C(94)–C(109)	1,629(3)	C(104)–C(121)	1,624(8)

Tab. 3. *Ausgewählte Diederwinkel [$^\circ$] von 6b und 6c*

6b	6c	6b	6c
C(16)–C(1)–C(130)–C(127)	61(1)	C(18)–C(1)–C(144)–C(141)	60(2)
C(19)–C(22)–C(37)–C(52)	–60(1)	C(21)–C(24)–C(41)–C(58)	–58(2)
C(55)–C(58)–C(73)–C(88)	63(1)	C(61)–C(64)–C(81)–C(98)	64(2)
C(91)–C(94)–C(109)–C(124)	–61(1)	C(101)–C(104)–C(121)–C(138)	–63(2)

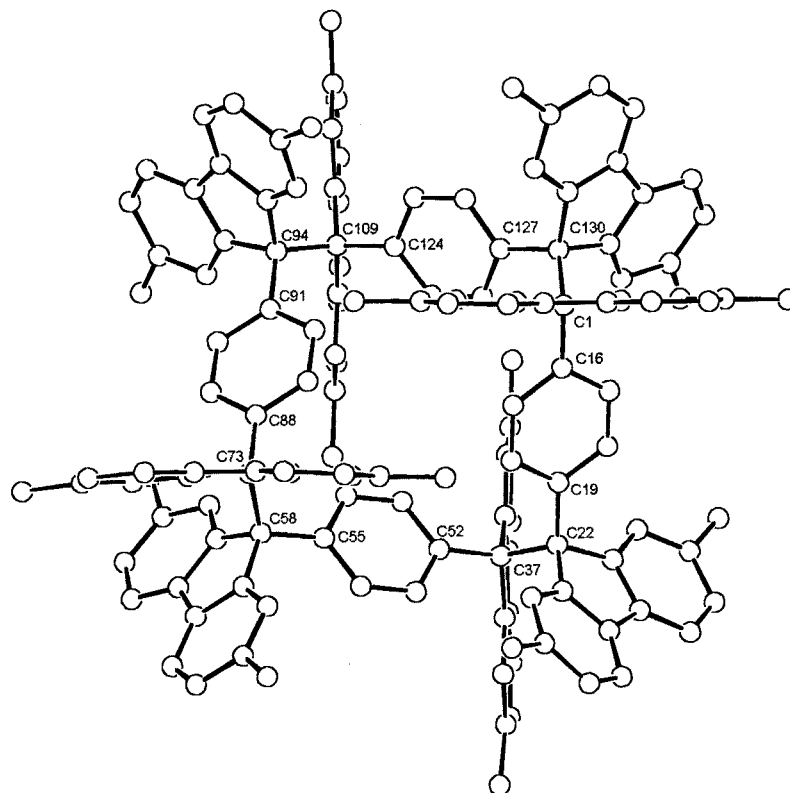


Fig. 1. Struktur von **6b** im Kristall als Kugel-Stab-Modell

9,9'-Diphenyl-9,9'-bi[9*H*-fluoren], welche als Grundstruktur in **6b** und **6c** enthalten ist, wurde ein Wert von 1,603 Å berechnet [9d].

Wie aus den in *Tab. 3* aufgeführten Diederwinkeln hervorgeht, haben die direkt miteinander über C(9) verknüpften Fluoren-Reste in **6b** und **6c** zueinander eine *gauche*-Konformation. Dies ist im Einklang mit Berechnungen, dass beim 9,9'-Diphenyl-9,9'-bi[9*H*-fluoren] die *gauche*-Konformation 10,5 kcal/mol stabiler sei als die *anti*-Konformation [9d].

6. Diskussion. – Wir vermuten, dass bei der Dehalogenierung der Dibromide **5a–d** als Zwischenprodukt zuerst das entsprechend substituierte Chinodimethan-Derivat vom Typ **1** gebildet wird und sich dieses in einem successive ablaufenden Prozess zur **6** cyclisiert. Wenn man bedenkt, dass es sich bei **6** um ein Derivat von [2.2.2.2]Paracyclophan handelt, ist die Fähigkeit dieser Chinodimethan-Derivate, sich ausgesprochen selektiv unter Bildung von **6** zu organisieren, sehr bemerkenswert⁷⁾. Die hohe Tendenz

⁷⁾ Dehalogenierung von 1,4-Bis(halogenomethyl)benzol lieferte eine Mischung von verschiedenen Paracyclophanen; das [2.2.2.2]Paracyclophan lag nach einer optimierten Reaktion mit maximal 18% in der Mischung vor, s. [15].

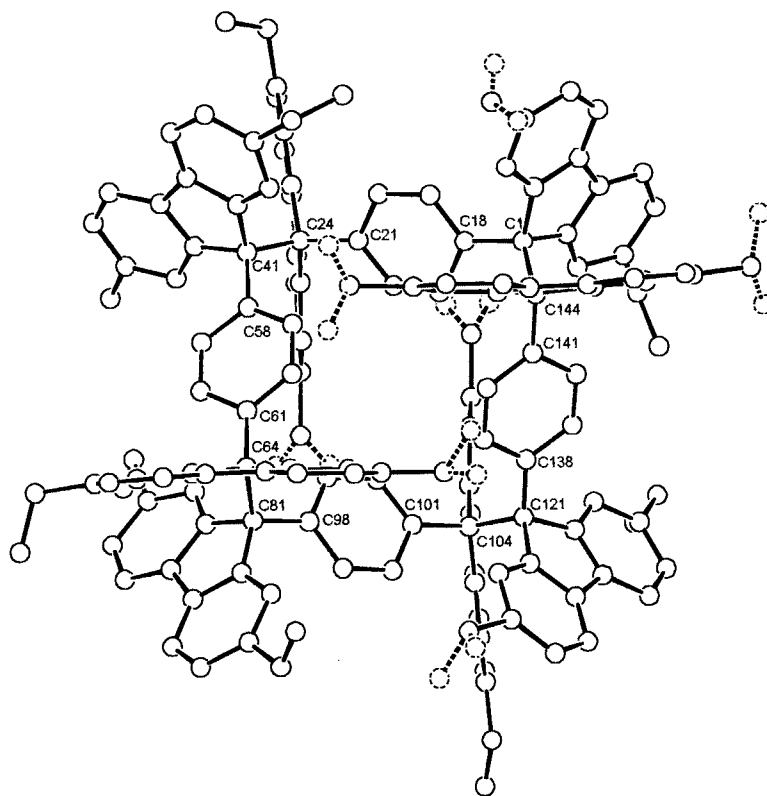


Fig. 2. Struktur von **6c** im Kristall als Kugel-Stab-Modell

der Bildung von Verbindungen **6** führen wir auf zwei Faktoren zurück: *a*) die neu gebildeten (C–C)- σ -Bindungen sind schwach genug, um eine reversible (C–C)-Spaltung einzugehen, damit Fehler im Strukturaufbau rückgängig gemacht werden können und *b*) die an der Position 9 verknüpften Fluoren-Einheiten orientieren sich bevorzugt *gauche* und begünstigen damit ihrerseits einen Ringschluss zu **6**. Offensichtlich ist dabei die Ringbildung aus vier Chinodimethan-Einheiten vom Typ **1** thermodynamisch vor allen anderen denkbaren Kombinationen besonders bevorzugt. Dies zeigen auch die Langzeit-Thermolyse-Ergebnisse von **6b** und **6c**. Erhitzt man diese Verbindungen mehrere Tage unter Ar in Toluol auf 90°, so findet man nach dem Abkühlen der Lösung NMR-spektroskopisch keine Änderung der Molekülstruktur. Erhitzt man dagegen eine equimolare Mischung von **6b** und **6c** in Toluol auf 90°, so beobachtet man nach *ca.* 90 h gemäss der LSI-MS und ¹H-NMR-Spektren die Bildung von Kreuzungsprodukten, die offensichtlich durch einen Austausch von Chinodimethan-Einheiten hervorgerufen wurde.

7. Perspektiven. – Das hier vorgestellte Prinzip der Selbstorganisation von vier Einheiten vom Typ **1** unter Nutzung von schwachen (C–C)- σ -Bindungen kann als Grundlage für die Synthese von neuartigen supramolekularen Strukturen dienen. Die

Fähigkeit dieser Verbindungen, durch Erwärmen oder Druck ihre Farbe zu verändern, könnte dabei von einem gewissen praktischen Nutzen sein.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeines.* Die Herstellung von $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ erfolgte nach [16], von (Trimethylsilyl)acetylen nach [17], von 2,7-Dimethyl-9H-fluoren-9-on (**2b**) nach [18], von 2,7-Diethyl-9H-fluoren-9-on (**2c**) nach [19], von 3,6-Dibromophenanthren-9,10-dion (**7**) nach [20], und von Dibromo(μ -1,4-phenylene)dimagnesium (**3a**) nach [21]. *t*-BuLi in Pentan wurde von *Chemetall GmbH* und PdCl_2 von *Degussa* bezogen. Benzol, THF und Et_2O wurden über Na/Benzophenon getrocknet. Alle Reaktionen mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden in ausgeheizten Gefässen unter Schweissargon (99,996%) der Firma *Messer-Griesheim* als Schutzgas durchgeführt. Schmp.: *Büchi-SMP-20*-Apparat nach Dr. *Tottoli*; im offenen Rohr. UV-Spektren: *Hewlett-Packard-8452-A*-Diodenanordnung-Spektrometer; λ_{max} in nm, Intensität als dekadischer Logarithmus von ϵ_{max} (ϵ_{max} in $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). IR-Spektren: *Bruker IFS 25*; $\bar{\nu}$ in cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$: *Bruker AM-400* oder *Bruker AC-200*; δ -Werte in ppm rel. zu SiMe_4 ($= 0,00$ ppm) als innerem Standard, J in Hz. $^{13}\text{C-NMR}$: *Bruker AM-400* oder *Bruker AC-200*; δ -Werte in ppm rel. zu CDCl_3 ($= 77,00$ ppm) als innerem Standard. EI-MS: *Varian MAT 311 A* oder *Varian MAT 111* (70 eV); m/z (rel. Intensität in %). LSI-MS ('FAB'): *Finnigan MAT 900*, Beschleunigungsspannung 5 kV; Auflösung 3000, Positiv-Ionen-Modus, Abtastgeschwindigkeit 100 amu/3 s; Matrix 1–2 μl 3-Nitrobenzyl-alkohol (NBA); Cs-Ionenkanone (24 kV, 2 μA). Elementaranalysen: *Carlo-Erba-Analysator Modell 1104*. Die Daten der Kristallstrukturanalysen wurden bei der *Cambridge Crystallographic Data Base* hinterlegt.

2. 3,6-Dibromo-9H-fluoren-9-on (**8**). Es wurden 308 g (0,84 mol) **7** und 1 l einer bei 85° ges. Lsg. von KOH in H_2O 30 min unter Rückfluss gerührt. Innerhalb von 2 h wurden 700 g KMnO_4 dazugegeben und weiter 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT. wurde vorsichtig mit konz. H_2SO_4 -Lsg. angesäuert und der Braunstein mit Natriumpyrosulfit reduziert. Diese Mischung wurde anschliessend abgesaugt, der Rückstand 3 \times in verd. KOH-Lsg. aufgeschlämmt und wieder abgesaugt. Das blassgelbe Pulver wurde 2 \times bei 15 Torr sublimiert und anschliessend 2 Tage in einer *Soxhlet*-Apparatur mit Toluol extrahiert: 220,5 g (77%) **8**. Buttergelbes schwerlösliches Pulver. Schmp. 312° ([22]: 321°). IR (KBr): 1707s, 1605s, 1593m, 1573m, 1410m, 1401m, 1295m, 1196m, 1115m, 1053m, 921m, 893m, 773s, 658s, 591m. MS: 340 (51,4, M^+ (2 ^{81}Br)), 338 (100, M^+ ($^{81}\text{Br} + ^{79}\text{Br}$)), 336 (51,8, M^+ (2 ^{79}Br)), 312 (1,2, $[M(2 \text{ }^{81}\text{Br}) - \text{CO}]^+$), 310 (2,4, $[M(^{81}\text{Br} + ^{79}\text{Br}) - \text{CO}]^+$), 308 (1,0, $[M(2 \text{ }^{79}\text{Br}) - \text{CO}]^+$), 231 (12,5, $[M - \text{Br} - \text{CO} (\text{mit } ^{81}\text{Br})]^+$), 229 (12,5, $[M - \text{Br} - \text{CO} (\text{mit } ^{79}\text{Br})]^+$), 150 (44,6, $[M - 2 \text{ Br} - \text{CO}]^+$).

3. 3,6-Bis[(trimethylsilyl)ethinyl]-9H-fluoren-9-on (**9**). Ein Gemisch von 13,5 g (40 mmol) **8**, 17 ml (0,12 mol) (Trimethylsilyl)acetylen, 152 mg (0,8 mmol) CuI und 280 mg (0,4 mmol) $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ wurde zusammen mit 60 ml trockenem Et_3N und 20 ml trockenem DMF in einen 100-ml Glasautoklaven gefüllt und 7 h bei 80° gerührt. Die Mischung wurde auf 400 ml H_2O gegeben und mit CH_2Cl_2 ausgeschüttelt. Die CH_2Cl_2 -Phase wurde 3 \times mit 10% HCl-Lsg., 2 \times mit ges. NaHCO_3 -Lsg. und dann mit H_2O gewaschen. Nach dem Trocknen (Na_2SO_4) wurde eingedampft und der Rückstand mit CH_2Cl_2 /Pentan 3 : 1 über Kieselgel filtriert: 12,0 g **9** (81%). Gelbe Nadeln (aus EtOH). Schmp. 143°. UV (Cyclohexan): 234 (4,35), 243 (4,37), 272 (4,71), 281 (4,77), 304 (4,02), 316 (4,2), 333 (4,01), 350 (4,07). IR (KBr): 2158m (C \equiv C), 1709s (C=O), 1615s, 1601s, 1250s, 845s, 787s, 760s. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7,52 (*d*, $J = 1,0$, H-C(4), H-C(5)); 7,52 (*d*, $J = 7,5$, H-C(1), H-C(8)); 7,32 (*dd*, $J = 1,0, 7,5$, H-C(2), H-C(7)); 0,20 (*s*, 6 Me). $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): 191,77 (C=O); 143,64 (2 arom. C); 133,87 (2 arom. C); 133,03 (2 arom. CH); 129,71 (2 arom. C); 124,18 (2 arom. CH); 123,80 (2 arom. CH); 104,31 (2 C \equiv CSi); 98,75 (2 C \equiv CSi); 1,00 (6 Me). MS: 372 (54,1, M^+), 357 (100, $[M - \text{Me}]^+$), 73 (16,5, Me_3Si^+). HR-MS: 372,1324 ($\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{OSi}_2$; ber. 372,1366). Anal. ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{OSi}_2$ (372,6): C 74,14, H 6,49; gef.: C 74,00, H 6,35.

4. 3,6-Diethinyl-9H-fluoren-9-on (**10**). Zu einer Lsg. von 18,6 g (50 mmol) **9** in 500 ml THF wurde eine Aufschlammung von 15 g K_2CO_3 in 150 ml MeOH gegeben und 30 min gerührt. Nach Zugabe von 200 ml H_2O wurde die Mischung abfiltriert. Der Rückstand wurde 2 \times mit je 1 l H_2O aufgeschlämmt und wieder abfiltriert. Zuletzt wurde der Rückstand in Aceton aufgeschlämmt, abfiltriert und in einer Kristallisationsschale bei RT. getrocknet: 11,3 g (99%) **10**. Ockergelbes Pulver. Zers. > 360°. IR (KBr): 3269s, 1917w (C \equiv C), 1714s (C=O), 1601s, 907s, 855s, 784s, 635s. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7,64 (*d*, $J = 7,8$, H-C(1), H-C(8)); 7,63 (*br. s*, H-C(4), H-C(5)); 7,46 (*dd*, $J = 1,2, 7,8$, H-C(2), H-C(7)); 3,30 (*s*, 2 CH \equiv C). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $(\text{D}_6)\text{DMSO}$, δ_{ref} (DMSO) 39,60): 91,25 (C=O); 143,37 (2 arom. C); 133,37 (2 arom. CH); 133,26 (2 arom. C); 128,42 (2 arom. C); 124,76 (2 arom. CH); 124,21 (2 arom. CH); 84,60 (2 CH \equiv C); 83,00 (2 CH \equiv C). MS: 228

(100, M^+), 200 (15,4, $[M - CO]^+$), 174 (4,8), 150 (5,7), 100 (12,6). HR-MS: 228,0540 ($C_{17}H_8O^+$; ber. 228,0575). Anal. ber. für $C_{17}H_8O$ (228,25): C 89,46, H 3,53; gef.: C 89,69, H 3,33.

5. *3,6-Diethyl-9H-fluoren-9-on (2d)*. In 100 ml THF wurden 6,9 g (30 mmol) **10** über 350 mg 10% Pd/C hydriert. Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand chromatographiert (Kieselgel, CH_2Cl_2 /Pentan 3:1): 5,5 g (77%) **2d**. Schmp. 63°. UV (Cyclohexan): 255 (4,58), 263 (4,58), 284 (3,47), 295 (3,65), 314 (3,25), 329 (2,84). IR (KBr): 1710s (C=O), 1616s, 922s. 1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): 7,55 (*d*, $J = 7,4$, H-C(1), H-C(8)); 7,34 (*br. s.*, H-C(4), H-C(5)); 7,09 (*d*, *br. s.*, $J = 7,4$, H-C(2), H-C(7)); 2,70 (*q*, $J = 7,6$, 2 CH_2); 1,30 (*t*, $J = 7,6$, 2 Me). ^{13}C -NMR (50 MHz, $CDCl_3$): 193,23 (C=O); 151,74 (2 arom. C); 144,88 (2 arom. C); 132,81 (2 arom. C); 128,34 (2 arom. CH); 124,25 (2 arom. CH); 119,82 (2 arom. CH); 29,46 (2 CH_2); 15,14 (2 Me). MS: 236 (30,1, M^+), 221 (21,6, $[M - Me]^+$), 207 (9,5, $[M - Et]^+$), 178 (7,9, $[M - 2 Et]^+$). HR-MS: 236,1199 ($C_{17}H_{16}O^+$; ber. 236,1201). Anal. ber. für $C_{17}H_{16}O$ (236,3): C 86,41, H 6,82; gef.: C 86,44, H 6,80.

6. (*μ -1,4-Phenylen*)dilithium (**3b**). Eine Lsg. von 1,18 g (5 mmol), 1,4-Dibromobenzol in 70 ml getrocknetem Et_2O wurde auf -85° abgekühlt und unter Rühren mit 14 ml (21 mmol) 1,5M *t*-BuLi in Hexan so versetzt, dass die Temp. unter -85° blieb. Danach wurde die Lsg. 30 min bei -60° und 1 h bei RT. gerührt. Die erhaltene schwach gelbe Suspension wurde als solche weiter eingesetzt.

7. *9,9'-(1,4-Phenylen)bis[2,7-dimethyl-9H-fluoren-9-ol] (4b)*. Aus 3,5 g (15 mmol) 1,4-Dibromobenzol und 0,73 g (30 mmol) Rieke-Magnesium wurden insgesamt 80 ml THF das Dibromo(*μ -1,4-phenylen*)dimagnesium (**3a**) hergestellt und mit 6,24 g (30 mmol) **2b** in 50 ml THF umgesetzt. Umkristallisieren aus MeOH ergab 5,3 g (71%) **4b**. Die Kristalle enthielten nach 1H -NMR-Analyse 1,2 equiv. MeOH. Schmp. 314–315° (Zers.). UV (EtOH): 214 (4,8), 220 (4,8), 230 (4,75), 284 (4,46), 316 (3,7). IR (KBr): 3546s, 808s. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 7,48 (*dd*, $J = 1,1$, 7,3, 4 arom. H); 7,28 (*s*, 4 arom. H); 7,15–7,09 (*m*, 8 arom. H); 3,45 (*s*, MeOH, 1,2 equiv); 2,45 (*br. s.*, 2 OH); 2,30 (*s*, 4 Me). ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 150,59 (4 arom. C); 142,46 (2 arom. C); 137,86 (4 arom. C); 137,15 (4 arom. C); 129,73 (4 arom. CH); 125,51 (4 arom. CH); 125,45 (4 arom. CH); 119,52 (4 arom. CH); 83,52 (2 C–OH); 50,75 (MeOH); 21,51 (4 Me). MS: 494 (100, M^+), 479 (18, $[M - Me]^+$), 478 (26), 477 (19, $[M - OH]^+$). HR-MS: 494,2270 ($C_{36}H_{30}O_2^+$; ber. 494,2246). Anal. ber. für $C_{36}H_{30}O_2$: 1,2 CH_3OH (533,09): C 83,82, H 6,58; gef.: C 84,17, H 6,33.

8. *Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von 4c und 4d aus 2c bzw. 2d mit (μ -1,4-Phenylen)dilithium (3b)*. Eine Suspension von **3b** in Et_2O (aus 5 mmol 1,4-Dibromobenzol) wurde unter Rühren in eine Lsg. von 2,36 g (10 mmol) **2c** oder **2d** in 20 ml getrocknetem Et_2O getropft. Es wurde noch ca. 60 min gerührt, dann mit 50 ml ges. NH_4Cl -Lsg. versetzt und 5 min gerührt. Die org. Phase wurde mit ges. $NaCl$ -Lsg. gewaschen, getrocknet (Na_2SO_4) und eingedampft.

9. *9,9'-(1,4-Phenylen)bis[2,7-diethyl-9H-fluoren-9-ol] (4c)*. Nach *Exper. 8*: 1,93 g (70%) **4c**. Schmp. 198° (aus MeOH). UV (Cyclohexan): 216 (4,65), 234 (4,57), 288 (4,30), 317 (sh, 3,63). IR: 3500–3200m, 2970–2860s, 821s. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 7,50 (*d*, $J = 7,5$, 4 arom. H); 7,29 (*s*, 4 arom. H); 7,15 (*dd*, $J = 1,2$, 7,8, 4 arom. H); 7,13 (*s*, 4 arom. H); 2,60 (*q*, $J = 7,6$, 4 CH_2); 2,44 (*s*, 2 OH); 1,18 (*t*, $J = 7,6$, 4 Me). ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 150,47 (4 arom. C); 144,34 (4 arom. C); 142,32 (2 arom. C); 137,30 (4 arom. C); 128,53 (4 arom. CH); 125,42 (4 arom. CH); 124,32 (4 arom. CH); 119,58 (4 arom. CH); 83,50 (2 C–OH); 28,92 (4 CH_2); 15,54 (4 Me). MS: 550 (42, M^+), 535 (2, $[M - Me]^+$), 534 (4, $[M - O$ bzw. $-Me - H]^+$), 533 (3, $[M - OH]^+$). HR-MS: 550,2829 ($C_{40}H_{38}O_2^+$; ber. 550,2872). Anal. ber. für $C_{40}H_{38}O_2$ (550,75): C 87,24, H 6,95; gef.: C 87,37, H 6,96.

10. *9,9'-(1,4-Phenylen)bis[3,6-diethyl-9H-fluoren-9-ol] (4d)*. Nach *Exper. 8*. Der Rückstand wurde in Pentan suspendiert, abgesaugt, fein gemörsert und 30 min bei 120° getrocknet; 2,3 g (84%) **4d**. Weisses Pulver. Schmp. 239–243°. IR (KBr): 3600–3200s, 3050–2850s, 828s. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 7,44 (*br. s.*, 4 arom. H); 7,23 (*s*, 4 arom. H); 7,17 (*d*, $J = 7,7$, 4 arom. H); 7,02 (*dd*, $J = 1,2$, 7,7, 4 arom. H); 2,68 (*q*, $J = 7,6$, 4 CH_2); 2,33 (*s*, OH); 1,26 (*t*, $J = 7,6$, 4 Me). ^{13}C -NMR (50 MHz, $CDCl_3$): 148,41 (4 arom. C); 145,28 (4 arom. C); 142,51 (2 arom. C); 139,96 (4 arom. C); 127,86 (4 arom. CH); 125,35 (2 arom. CH); 124,64 (4 arom. CH); 119,33 (4 arom. CH); 83,23 (2 C–OH); 29,02 (4 CH_2); 15,60 (4 Me). MS: 550 (61,9, M^+), 533 (13,7, $[M - OH]^+$), 521 (13,4, $[M - Et]^+$), 503 (33,1), 313 (9,4, $C_{23}H_{21}O^+$), 296 (20,8, $C_{23}H_{20}^+$), 237 (100, $C_{17}H_{17}O^+$), 222 (13,5, $C_{16}H_{14}O^+$), 207 (14,5, $C_{15}H_{11}O^+$). HR-MS: 550,2889 ($C_{40}H_{38}O_2^+$; ber. 550,2872). Anal. ber. für $C_{40}H_{38}O_2$ (550,7): C 87,24, H 6,95; gef.: C 87,16, H 7,24.

11. *Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Dibromide 5b–d*. Das Diol wurde bei 60° in wenig AcOH gelöst und mit 5,7M HBr/AcOH (ca. 2 equiv. HBr pro OH-Gruppe) versetzt. Es wurde 5 min bei 60° gerührt. Nach Abkühlen auf RT. wurde der Niederschlag abgesaugt, mit wenig AcOH gewaschen und getrocknet.

12. *9,9'-(1,4-Phenylen)bis[9-bromo-2,7-dimethyl-9H-fluoren] (5b)*. Aus 4,95 g (10 mmol) **4b** gemäss *Exper. 11*: 2,66 g (43%) **5b**. Farblose Kristalle. Schmp. 253–254° (Zers.). UV (CH_2Cl_2): 222 (4,72), 257 (4,75), 290 (sh, 4,32), 302 (sh, 4,26). IR (KBr): 3100–3000m, 809s, 793s. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 7,48 (*d*, $J = 7,4$,

4 arom. H); 7,45 (s, 4 arom. H); 7,29 (br. s, 4 arom. H); 7,13 (d, br. s, $J=7,8$, 4 arom. H); 2,35 (s, 4 Me). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 149,48 (4 arom. C); 141,38 (2 arom. C); 138,10 (4 arom. C); 135,75 (4 arom. C); 129,94 (4 arom. CH); 127,59 (4 arom. CH); 126,77 (4 arom. CH); 119,81 (4 arom. CH); 67,24 (2 C–Br); 21,58 (4 Me). MS: 622 (3, $M^+(2^{81}\text{Br})$), 620 (4, $M^+(^{79}\text{Br} + ^{81}\text{Br})$), 618 (3, $M^+(2^{79}\text{Br})$), 541 (72, $[M - ^{79}\text{Br}]^+$), 539 (68, $[M - ^{81}\text{Br}]^+$), 461 (100, $[M - 2\text{Br}]^+$), 460 (100, $[M - 2\text{Br}]^+$). HR-MS: 620,0510 ($\text{C}_{36}\text{H}_{28}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}^+$; ber. 620,0537). Anal. ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{Br}_2$ (620,43): C 69,69, H 4,55; gef.: C 69,67, H 4,51.

13. 9,9'-(1,4-Phenylen)bis[9-bromo-2,7-diethyl-9H-fluoren] (**5c**). Aus 4,25 g (7,7 mmol) **4c** gemäss *Exper. 11*: 4,57 g (88%) **5c**. Farbloses Pulver. Schmp. 212° (Zers.). UV (CH_2Cl_2): 221 (4,72), 258 (4,74), 304 (sh, 4,26). IR (KBr): 2970–2860s, 823s, 795s. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7,52 (d, $J=7,8$, 4 arom. H); 7,48 (s, 4 arom. H); 7,33 (s, 4 arom. H); 7,17 (d, $J=7,4$, 4 arom. H); 2,65 (q, $J=7,6$, 4 CH_2); 1,22 (t, $J=7,6$, 4 Me). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 149,32 (4 arom. C); 144,52 (4 arom. C); 141,32 (2 arom. C); 135,88 (4 arom. C); 128,71 (4 arom. CH); 127,55 (4 arom. CH); 125,59 (4 arom. CH); 119,88 (4 arom. CH); 67,25 (2 C–Br); 28,97 (4 CH_2); 15,57 (4 Me). MS: 597 (17, $[M - ^{79}\text{Br}]^+$), 595 (16, $[M - ^{81}\text{Br}]^+$), 516 (100, $[M - 2\text{Br}]^+$). Anal. ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{26}\text{Br}_2$ (676,5): C 71,02, H 5,36; gef.: C 71,13, H 5,19.

14. 9,9'-(1,4-Phenylen)bis[9-bromo-3,6-diethyl-9H-fluoren] (**5d**). Aus 551 mg (1 mmol) **4d** gemäss *Exper. 11*: 600 mg (89%) **5d**. Schmp. $>360^\circ$. IR (KBr): 3050–2850s-m, 799s. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7,48 (d, $J=0,8$, 4 arom. H); 7,45 (s, 4 arom. H); 7,40 (d, $J=7,9$, 4 arom. H); 7,10 (dd, $J=1,4$, 7,9, 4 arom. H); 2,70 (q, $J=7,6$, 4 CH_2); 1,28 (t, $J=7,6$, 4 Me). $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): 147,05 (4 arom. C); 145,49 (4 arom. C); 141,43 (2 arom. C); 138,41 (4 arom. C); 128,14 (4 arom. CH); 127,42 (4 arom. CH); 125,96 (2 arom. CH); 119,62 (4 arom. CH); 67,14 (2 C–Br); 29,01 (4 CH_2); 15,55 (4 Me). MS: 597 (12, $[M - ^{79}\text{Br}]^+$), 516 (6,9, $[M - 2\text{Br}]^+$). Anal. ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{Br}_2$ (676,5): C 71,02, H 5,36; gef.: C 70,85, H 5,23.

15. Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von **6a–d** aus **5a–d**. Berechnete Mengen von den Dibromiden **5a–d** wurden in einem Schlenk-Rohr in 20 ml trockenem Benzol gelöst und entgast. Es wurden ca. 0,5 ml Hg dazugegeben und die Mischung für 2 h auf dem Wasserbad unter Rückfluss gerührt. Danach wurde die blaue Lsg. auf RT. abgekühlt. Nachdem die Lsg. farblos war, wurde sie über eine Aluminiumoxid-Säule (basisch) in ein zweites Schlenk-Rohr filtriert und das Filtrat eingedampft: Rohprodukt.

Octaspiro[20.2.2.2^{4,7}.2^{10,13}.2^{16,19}]dotriaconta-4,6,10,12,16,18,22,24,25,27,29,31-dodecaen-2,9':3,9'':8,9''':9,9''''':14,9''''':15,9''''''':20,9''''''':21,9''''''''':octakis[9H]fluoren] (**6a**). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, (D_7)DMF): 8,22 (d, $J=1$, 8 H); 7,92 (d, 8 H); 7,66 (d, 8 H); 7,59 (d, 8 H); 7,50 (br. dd, 8 H); 7,38 (d, $J=1$, 8 H); 7,19 (br. dd, 8 H); 7,02 (br. dd, 8 H); 6,72 (br. dd, 8 H); 6,21 (d, 8 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, (D_7)DMF): 147,47 (C); 147,08 (C); 142,93 (C); 140,93 (C); 140,49 (C); 130,55 (2 CH); 129,54 (CH); 129,10 (CH); 128,00 (CH); 126,57 (CH); 126,0 (CH); 125,85 (CH); 120,79 (CH); 120,10 (CH); 65,31 (C). LSI-MS: 1618,0 ($\text{C}_{128}\text{H}_{80}^+$, 4,6), 1212,8 (2,3), 808,8 (12,6), 404,2 (100).

2',2'',2''',2''''',2''''''',2''''''''',7,7',7'',7''',7''''',7''''''',7'''''''''-Hexadecamethyloctaspiro[20.2.2.2^{4,7}.2^{10,13}.2^{16,19}]dotriaconta-4,6,10,12,16,18,22,24,25,27,29,31-dodecaen-2,9':3,9'':8,9''':9,9''''':14,9''''':15,9''''''':20,9''''''':21,9''''''''':octakis[9H]fluoren] (**6b**). Aus 1,86 g (3,0 mmol) **5b** wurden 1,11 g Rohprodukt erhalten. Extrahieren mit CH_2Cl_2 und Verdampfen *i.v.* lieferten 843 mg (61%) Lsgm.-freies **5b**. Weisses Pulver. Schmp.: ab ca. 100° violett und bei $216–219^\circ$ Zers. UV ($7,6 \cdot 10^{-5}$ M in *t*-BuOMe): 216 (5,39), 256 (5,01), 280 (4,95), 290 (sh, 4,88). IR (KBr): 3100–3000m, 1471s, 1136m, 800s. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 8,44 (dd, $J=2,0$, 8,8, 4 arom. H); 7,91 (dd, $J=2,2$, 8,8, 4 arom. H); 7,67 (dd, $J=2,2$, 8,8, 4 arom. H); 7,60 (s, 4 arom. H); 7,54 (d, $J=7,8$, 4 arom. H); 7,47 (s, 4 arom. H); 7,37 (d, $J=7,8$, 4 arom. H); 7,19 (br. d, $J=8,0$, 4 arom. H); 7,16 (d, $J=7,7$, 4 arom. H); 7,11 (m, 8 arom. H); 7,05 (dd, $J=2,1$, 8,6, 4 arom. H); 6,76 (d, $J=7,6$, 4 arom. H); 6,67 (d, $J=7,8$, 4 arom. H); 5,85 (br. s, 8 arom. H); 2,28 (s, 4 Me); 1,93 (s, 4 Me); 1,85 (s, 4 Me); 1,70 (s, 4 Me). $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): 147,57 (4 arom. C); 147,53 (4 arom. C); 147,28 (4 arom. C); 145,71 (4 arom. C); 141,66 (4 arom. C); 140,05 (4 arom. C); 139,93 (4 arom. C); 139,34 (4 arom. C); 137,26 (4 arom. C); 136,92 (4 arom. C); 135,59 (4 arom. C); 134,73 (4 arom. C); 134,50 (4 arom. C); 134,27 (4 arom. C); 132,99 (4 arom. CH); 132,73 (4 arom. CH); 130,58 (4 arom. CH); 129,24 (4 arom. CH); 128,88 (4 arom. CH); 128,67 (4 arom. CH); 128,35 (4 arom. CH); 127,70 (8 arom. CH); 127,44 (4 arom. CH); 126,48 (4 arom. CH); 126,18 (4 arom. CH); 119,62 (4 arom. CH); 118,21 (8 arom. CH); 118,0 (4 arom. CH); 65,08 (4 C); 64,48 (4 C); 21,84 (4 Me); 21,50 (4 Me); 21,47 (4 Me); 21,30 (4 Me). LSI-MS (NBA): 1842,5 (0,04, M^+), 1380,4 (0,4, 3/4 M^+), 919,9 (9, 1/2 M^+), 460,6 (100, 1/4 M^+). Anal. ber. für $\text{C}_{144}\text{H}_{112}$ (1842,5): C 93,87, H 6,13; gef.: C 93,75, H 5,88.

2',2'',2''',2''''',2''''''',2''''''''',7,7',7'',7''',7''''',7''''''',7'''''''''-Hexadecaethyloctaspiro[20.2.2.2^{4,7}.2^{10,13}.2^{16,19}]dotriaconta-4,6,10,12,16,18,22,24,25,27,29,31-dodecaen-2,9':3,9'':8,9''':9,9''''':14,9''''':15,9''''''':20,9''''''':21,9''''''''':octakis[9H]fluoren] (**6c**). Aus 500 mg (0,74 mmol) **5c**. Umkristallisieren aus entgastem Et_2O ergab 305 mg (80%) **6c**. Farblose Kristalle. Schmp.: ab ca. 90° violett und bei $193–194^\circ$ Zers. UV ($3,9 \cdot 10^{-5}$ M in Hexan): 216 (5,48), 256 (5,13), 284 (5,09), 292 (sh, 5,0), 314 (4,36); beim Erwärmen breite Absorptionsbande

bei 568. IR (KBr): 2970–2860s, 1471s, 818s. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8,34 (*dd*, *J* = 2,0, 8,8, 4 arom. H); 7,87 (*dd*, *J* = 2,1, 8,8, 4 arom. H); 7,70 (*dd*, *J* = 2,1, 8,7, 4 arom. H); 7,55 (*m*, 12 arom. H); 7,37 (*d*, *J* = 7,7, 4 arom. H); 7,28 (*d*, *J* = 8,2, 4 arom. H); 7,14 (*d*, *J* = 7,7, 8 arom. H); 7,08 (*m*, 8 arom. H); 6,77 (*d*, *J* = 7,8, 4 arom. H); 6,67 (*d*, *J* = 7,7, 4 arom. H); 5,83 (*br. s.*, 4 arom. H); 5,81 (*br. s.*, 4 arom. H); 2,67–2,48 (*m*, 4 CH₂); 2,39–2,08 (*m*, 10 CH₂); 1,94–1,81 (*m*, 2 CH₂); 1,24 (*t*, *J* = 7,6, 4 Me); 0,91 (*t*, *J* = 7,6, 4 Me); 0,82 (*t*, *J* = 7,6, 4 Me); 0,75 (*t*, *J* = 7,6, 4 Me). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): 147,85 (4 arom. C); 147,65 (4 arom. C); 147,54 (4 arom. C); 145,63 (4 arom. C); 141,65 (4 arom. C); 141,39 (4 arom. C); 141,28 (8 arom. C); 140,64 (4 arom. C); 140,35 (4 arom. C); 140,16 (4 arom. C); 139,55 (4 arom. C); 137,87 (4 arom. C); 137,14 (4 arom. C); 132,90 (4 arom. CH); 132,67 (4 arom. CH); 129,27 (4 arom. CH); 129,01 (4 arom. CH); 128,84 (4 arom. CH); 127,29 (4 arom. CH); 126,93 (4 arom. CH); 126,75 (4 arom. CH); 126,63 (4 arom. CH); 126,46 (4 arom. CH); 125,93 (4 arom. CH); 124,97 (4 arom. CH); 120,03 (4 arom. CH); 118,57 (4 arom. CH); 118,03 (4 arom. CH); 117,93 (4 arom. CH); 65,40 (4 C); 65,13 (4 C); 29,30 (4 CH₂); 28,96 (8 CH₂); 28,37 (4 CH₂); 15,97 (4 Me); 15,17 (4 Me); 15,04 (4 Me); 13,75 (4 Me). LSI-MS (NBA): 2067,3 (0,5, *M*⁺), 1549,0 (0,4, 3/4 *M*⁺), 1031,7 (4,1, 1/2 *M*⁺), 516,4 (100, 1/4 *M*⁺). Anal. ber. für C₁₆₀H₁₄₄ (2066,9): C 92,98, H 7,02; gef.: C 92,68, H 7,06.

3',3'',3''',3'''', *3''''',3''''',3''''',3''''',6',6'',6''',6''''*, *6''''',6''''',6''''',6'''''*-Hexadecaethylactaspiro[pentacyclo[20.2.2^{2,7}.2^{10,13}.2^{16,19}]dotriaconta-4,6,10,12,16,18,22,24,25,27,29,31-dodecaen-2,9':3,9'':8,9''':9,9''''':14,9''''':15,9''''':20,9''''':21,9''''':octakis[9H]fluoren] (**6d**). Aus 136 mg (0,2 mmol) **5d**. Der hellgraue Rückstand wurde in 5 ml entgastem Aceton aufgelöst. Aus der violetten Lsg. schied sich nach ca. 1 min ein weisses Pulver (100 mg, 97%) ab. Zers. ab 250°. UV (CH₂Cl₂): 227 (5,36), 251 (sh, 5,11), 279 (sh, 4,86), 302 (sh, 4,53), 314 (4,58). IR (KBr): 2962s, 876m, 825m. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8,05 (*br. s.*, 8 arom. H); 7,46 (*d*, 8 arom. H); 7,43 (*br. s.*, 8 arom. H); 7,32 (*br. s.*, 8 arom. H); 7,15 (*br. s.*, 8 arom. H); 6,91 (*br. d.*, 8 arom. H); 6,44 (*br. d.*, 8 arom. H); 6,04 (*d*, 8 arom. H); 2,64 (*q*, 8 CH₂); 2,39 (*q*, 8 CH₂); 1,21 (*t*, 8 Me); 1,02 (*t*, 8 Me). ¹³C-NMR (50 MHz, (D₆)Benzol, δ_{ref} 128,0 ppm): 146,00 (8 arom. C); 145,48 (8 arom. C); 144,35 (8 arom. C); 143,47 (8 arom. C); 142,87 (8 arom. C); 141,42 (8 arom. C); 140,76 (8 arom. C); 130,71 (8 arom. CH); 130,34 (8 arom. CH); 130,15 (8 arom. CH); 126,09 (8 arom. CH); 125,84 (8 arom. CH); 125,37 (8 arom. CH); 119,07 (8 arom. CH); 118,67 (8 arom. CH); 65,55 (8 C); 29,12 (8 CH₂); 28,84 (8 CH₂); 15,92 (8 Me); 15,54 (8 Me). LSI-MS (NBA): 2066,2 (0,5, *M*⁺), 1550,0 (0,3, 3/4 *M*⁺), 1032,7 (3,4, 1/2 *M*⁺), 516,3 (100, 1/4 *M*⁺). Anal. ber. für C₁₆₀H₁₄₄ (2066,9): C 92,98, H 7,02; gef.: C 92,96, H 6,99.

16. *Umsetzung von 6a mit Tributylstannan*. Eine Lsg. von 50 mg (0,031 mmol) **6a** in 20 ml Benzol und 0,2 ml (0,76 mmol) Tributylstannan wurde 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Eindampfen wurde mit 30 ml Hexan versetzt und der Niederschlag abgesaugt und mit Hexan gewaschen: 50 mg (99%) 9,9'-(1,4-Phenyl)bis[9H-fluoren]. Schmp. 270–273° ([7b]: 266–268°).

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert. Herrn Prof. Dr. R. Geyer und Herrn S. Kühnhardt, Biochemisches Institut, Universität Giessen, danken wir für die Aufnahme von LSI-Massenspektren; Herrn U. Richter, MPI für Kohlenforschung, danken wir für die Kristallzüchtungen. R. H. dankt dem Wissenschaftsministerium, Teheran, Iran, für ein Doktorandenstipendium.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Bücher: 'Comprehensive Supramolecular Chemistry', Ed. J.-M. Lehn, Band-Eds. J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol und F. Vögtle, Pergamon, Oxford, 1996, Vol. 1–11; J.-M. Lehn, 'Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives', VCH, Weinheim, 1995; 'Monographs in Supramolecular Chemistry', Ed. J. F. Stoddart, RSC, Cambridge, 1989, 1991, 1994–1996, Vol. 1–6; P. Ball, 'Designing the Molecular World', Princeton University Press, Princeton, 1994.
- [2] Reviews: a) M. C. T. Fyfe, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 393; b) D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1242; *ibid.*, *Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1154; c) G. M. Whitesides, E. E. Simanek, J. P. Mathias, C. T. Seto, D. N. Chin, M. Mammen, D. M. Gordon, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 28, 37; d) D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2229; e) J. C. Chambron, C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, *Topics Curr. Chem.* **1993**, 165, 131; f) G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, 254, 1312.
- [3] P. R. Ashton, P. T. Glink, M.-V. Martinez-Diaz, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2058; *ibid.*, *Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1930; P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philp, M. Pietraszkiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 193.
- [4] J. L. Sessler, A. Andrievsky, P. A. Gale, V. Lynch, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2954; *ibid.*, *Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2782.

- [5] P. J. Stang, *Chem. – Eur. J.* **1998**, *4*, 19; P. J. Stang, D. H. Cao, K. Chen, G. M. Gray, D. C. Muddiman, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5163; H. Tamiaki, T. Miyatake, R. Tanikaga, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 810; *ibid.*, *Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 772; N. Ohata, H. Masuda, O. Yamauchi, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 570; *ibid.*, *Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 531; M. Fujita, K. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 1471; G. S. Hanan, C. R. Arana, J.-M. Lehn, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1191; *ibid.*, *Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1122.
- [6] R. G. Khoury, L. Jaquinod, D. J. Nurco, R. K. Pandey, M. O. Senge, K. M. Smith, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2657; *ibid.*, *Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2496.
- [7] a) E. Dreher, Dissertation, Universität Tübingen, 1951; b) G. Wittig, E. Dreher, W. Reuther, H. Weidinger, R. Steinmetz, *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, *726*, 188; H. Weidinger, R. Steinmetz, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 184.
- [8] W. Kleber, 'Einführung in die Kristallographie', 6. Auflage, VEB Verlag Technik, Berlin, 1962; I.-P. Lorenz, 'Gruppentheorie und Molekülsymmetrie', Attempo Verlag, Tübingen, 1992, S. 41ff.
- [9] a) G. A. Olah, L. D. Field, M. I. Watkins, R. Malhotra, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1761; b) S. Kajigaeshi, S. Fujisaki, I. Aizu, H. Hara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 3569; c) D. A. Dougherty, F. M. Llort, K. Mislow, J. F. Blount, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 1301; d) W. D. Hounshell, D. A. Dougherty, J. P. Hummel, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1916.
- [10] I. Tabushi, H. Yamada, Y. Kuroda, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1964; I. Tabushi, H. Yamada, *Tetrahedron* **1977**, *33*, 1101.
- [11] W. C. Still, 'MM3*, Macromodel Version 3.5a', Columbia, University, New York, 1992.
- [12] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [13] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, Deutschland, 1997.
- [14] H. F. Bettinger, P. v. R. Schleyer, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 769; K. K. Baldrige, Y. Kasahara, K. Ogawa, J. S. Siegel, K. Tanaka, F. Toda, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6167; G. Kaupp, J. Boy, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 48; *ibid.*, *Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 48; H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S. 1.
- [15] F. Vögtle, 'Cyclophan-Chemie', B. G. Teubner, Stuttgart, 1990; F. Vögtle, W. Kissener, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2538.
- [16] R. F. Heck, 'Palladium Reagents in Organic Syntheses', Academic Press, London, 1985, S. 18.
- [17] *Org. Synth.* **1993**, Coll. Vol. VIII, 606.
- [18] M. W. Haenel, H. Irmgartinger, C. Krieger, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 144.
- [19] M. M. Dashevskii, E. M. Shamis, *Ukr. Khim. Zn.* **1964**, *30*, 938 (CA: **1965**, *62*, 6443 h).
- [20] J. Schmidt, M. Eitel, *J. Prakt. Chem.* **1932**, *134*, 167; M. V. Bhatt, *Tetrahedron* **1964**, *20*, 803.
- [21] R. D. Rieke, S. E. Bales, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1775.
- [22] Ch. Courtot, J. Kronstein, *Chim. et Ind.* **1939**, Sonderband 19, 72, Congr. Chim. Ind. Warschau 1939.

Eingegangen am 21. Juli 1998