

SYN- UND ANTI-[2.2](2,7)PHANE DES FLUORENS UND 9-FLUORENONS ^{1,2)}

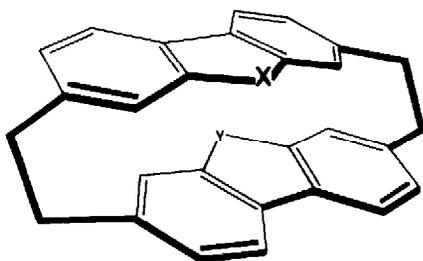
Matthias W. Haenel

Institut für Organische Chemie der Universität

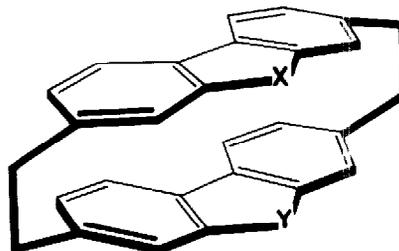
Im Neuenheimer Feld 270, D-69 Heidelberg

(Received in Germany 12 July 1976; received in UK for publication 30 July 1976)

In Fortführung unserer Arbeiten über transannulare Wechselwirkungen bei [2.2]Phanen aus konjugierten und kondensierten Aromaten-Einheiten ^{1,3)} berichten wir über die Synthesen von syn- und anti-[2.2](2,7)Phanen des Fluorens und 9-Fluorenonns 1 - 6. Infolge des mittleren Fünfringes bilden die



anti



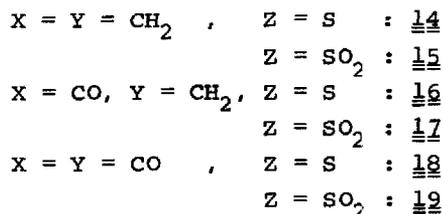
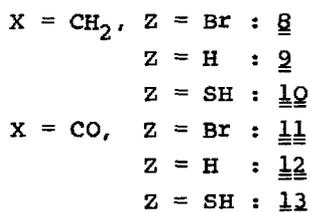
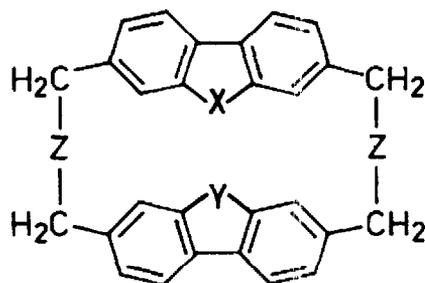
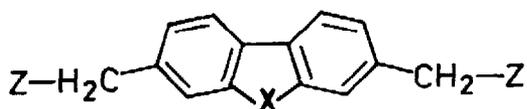
syn

<u>1</u>	X = Y = CH ₂	<u>5</u>
<u>2</u>	X = Y = CD ₂	
<u>3</u>	X = CO; Y = CH ₂	<u>6</u>
<u>4</u>	X = Y = CO	<u>7</u>

Bindungsrichtungen in 2- und 7-Stellung im Fluoren und 9-Fluorenon Winkel von 155° bzw. 158° ⁴⁾. Daher besitzen die zu erwartenden anti- und syn-Isomeren gestaffelt angeordnete bzw. direkt übereinanderliegende Aromaten-Einheiten und erlauben die Untersuchung der transannularen Wechselwirkung in Abhängigkeit von der gegenseitigen Orientierung der wechselwirkenden Molekül-Teile. Darüber hinaus bietet die besondere Acidität des Fluorens die Möglichkeit, durch Bildung des 9-Fluorenyl-Anions die π-Elektronen-Dichte in einer oder vielleicht auch beiden Aromaten-Einheiten des [2.2]Phans zu erhöhen.

Die bevorzugte elektrophile Substitution in die 2,7-Stellung von Fluoren und 9-Fluorenon ⁵⁾ macht Synthese-Vorstufen leicht zugänglich: Zweifache Brom-

methylierung ergab aus Fluoren und 9-Fluorenon die Bis-brommethyl-Verbindungen 8 (farblose Blättchen vom Schmp. 183-185°, 45 %) und 11 (gelbe Kristalle vom Schmp. 233-234°, 25 %) ⁶). Die 2,7-Substitution wurde durch Überführen in die beschriebenen 2,7-Dimethyl-Verbindungen bewiesen. Umsetzen der Bis-brommethyl-Verbindungen mit Thioharnstoff und anschließendes Verseifen der Bis-isothiuronium-Salze mit Natriumhydroxid führte zu den Bis-mercaptomethyl-Verbindungen 10 (farblose Blättchen vom Schmp. 163-165°, 70 %) und 13 (gelbe Kristalle vom Schmp. 160-162°, 75 %). Die Cyclisierung der Bis-brommethyl-Ver-



bindungen 8 und 11 mit den Bis-mercaptomethyl-Verbindungen 10 und 13 unter Anwendung des Verdünnungsprinzips ergab die drei Dithia[3.3]phane 14 (Schmp. 289-291°, 31 %), 16 (aus 10 und 11, 21 %, Schmp. 258-262°) und 18 (Zersetzung um 290°, 11 %). Die Ringverengung zu den [2.2]Phanen durch Pyrolyse in der Dampfphase (500°, 0.1 Torr) ⁷) der drei aus den Dithia[3.3]phanen durch Oxidation mit Persäure erhaltenen Disulfone 15, 17 und 19 ergab die anti- und syn-[2.2]Phane 1 und 5 in 25- bzw. 1-proz. Ausbeute sowie 3 und 6 in 17.5- und 3.7-proz. Ausbeute; im Falle des zwei Fluorenon-Einheiten enthaltenden [2.2]Phans wurde bisher auf Grund der durch die geringe Löslichkeit erschwerten Reinigung nur die anti-Verbindung 4 (18 %) isoliert. Die Strukturzuordnung der syn- und anti-Isomeren wurde anhand der ¹H-NMR-Spektren (90 MHz, CDCl₃) getroffen: anti-[2.2](2,7)Fluorenophan (1) zeigt für die Fluoren-Protonen in 4,5-, 3,6- und 1,8-Stellung ein ABX-System mit δ_A 7.35, δ_B 6.95, δ_X 6.09, J_{AB} = 8 Hz und J_{BX} ~ 1.5 Hz. Die -CH₂-CH₂-Brücken erscheinen als symmetrisches AA'BB'-System mit den weitgetrennten Zentren δ 2.67 und 3.09. Entsprechend der Phan-Struktur mit nach innen und nach außen stehenden Fluoren-9-Protonen findet

man für diese ein weitgetrenntes AB-System mit δ_A 2.31, δ_B 3.10 und $J = 22$ Hz ⁸⁾. Die Spektren-Analyse der sich überlagernden Absorptionen der aliphatischen Protonen wurde durch die Darstellung der tetra-deutერიerten Verbindung 2 (aus 1 durch 48-stdg. Behandeln mit Natriumäthoxid in Äthanol-D₁/Hexamethylphosphorsäuretriamid bei 80°) erleichtert. Das syn-Isomere 5 zeigt ein aromatisches ABX-System mit δ_A 6.94, δ_B 6.63, δ_X 6.83, $J_{AB} = 8$ Hz und $J_{BX} \sim 1.5$ Hz, ein Singlett bei δ 3.14 für die -CH₂-CH₂-Brücken und für die Fluoren-9-Protonen ein AB-System mit δ_A 3.32, δ_B 3.58 und $J_{AB} = 20.5$ Hz ⁸⁾. Die beträchtlichen Verschiebungen zu hoher Feldstärke, die man im Isomeren 1 für H_X (1,8-H) und für die der gegenüberliegenden Fluoren-Einheit zugewandten Fluoren-9-Protonen beobachtet, ordnen diesem Isomeren die anti-Struktur zu, da sich diese Protonen in der treppenartigen Anordnung mehr über bzw. unter der gegenüberliegenden Fluoren-Einheit befinden. Die Absorptionen der -CH₂-CH₂-Brücken - ein weitgetrenntes AA'BB'-System einerseits und ein Singlett andererseits - unterstützen diese Zuordnung, da im anti-Isomeren die -CH₂-CH₂-Brücken schräg zu den Aromaten-Ebenen, im syn-Isomeren dagegen senkrecht zu diesen Ebenen angeordnet sind. Analoge Argumente ordnen den Verbindungen 3, 4 und 6 die angegebenen Strukturen zu.

Die beiden syn-Isomeren 5 (farbloses Kristallpulver vom Schmp. 366-369°) und 6 (gelbe Kristalle vom Schmp. 375-378°, Sintern ab 320°) schmelzen nur wenige Grade unterhalb der entsprechenden anti-Isomeren 1 (farblose Kristalle vom Schmp. 371-372°) und 3 (gelbe Kristalle vom Schmp. 380-381°). Dünnschichtchromatogramme der wieder erkalteten Schmelzen zeigten fast vollständige Isomerisierung zu den demnach stabileren anti-Verbindungen ⁹⁾.

Die UV-Spektren (Abb. 1 in Cyclohexan, Abb. 2 in Dioxan) der [2.2]Phane zeigen gegenüber den Vergleichsverbindungen 2,7-Dimethylfluoren (9) und 2,7-Dimethylfluoren (12) für die syn-Isomeren etwas stärkere bathochrome Verschiebungen als für die anti-Isomeren. Daß gerade die Verbindung 4 mit zwei Fluoren-Einheiten die längstwelligste Absorption aufweist, spricht gegen einen nennenswerten Charge-Transfer zwischen Fluoren (Donor) und Fluoren (Acceptor). Über die Emissions-Spektren dieser Verbindungen im Hinblick auf die transanuläre Wechselwirkung und über die Eigenschaften des Triplett-Zustandes werden wir an anderer Stelle berichten.

Herrn Professor Dr. H. A. Staab, Universität Heidelberg, danke ich für die großzügige Förderung dieser Arbeit. Frau S. Schuster und Herrn A. Flatow sei für ihre präparative Mitarbeit gedankt.

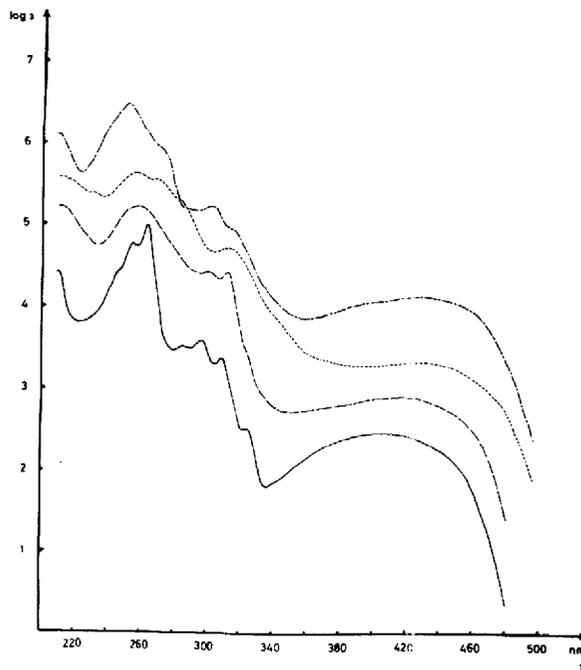
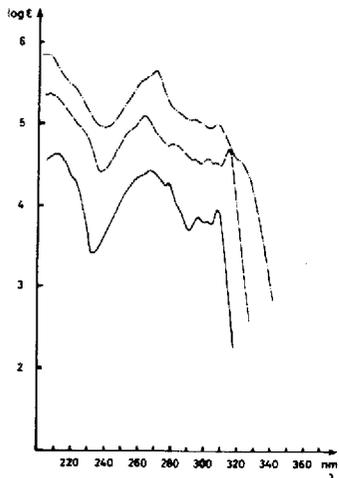


Abb. 1: UV-Spektren (in Cyclohexan) von 9 (—), 1 (---) und 2 (---).

Abb. 2: UV-Spektren (in Dioxan) von 12 (—), 3 (---), 6 (-----) und 4 (---).

Die Spektren von 1 und 2, 5 und 6 sowie von 4 sind jeweils um 0.5, 1, bzw. 1.5 Ordinateneinheiten verschoben.

- 1) Transannuläre Wechselwirkungen bei [2.2]Phanen, 9. Mitteilung. - Als 7. und 8. Mitteilung sollen gelten: D.Schweitzer, J.P.Colpa, J.Behnke, K.H.Hausser, M.Haenel und H.A.Staab, Chem.Phys. 11, 373 (1975); D.Schweitzer, J.P.Colpa, K.H.Hausser, M.Haenel und H.A.Staab, J.Luminescence 12/13, 363 (1976).
- 2) Teilweise vorgetragen auf der Chemiedozenten-Tagung in Regensburg, 29.3.-2.4.1976.
- 3) M.W.Haenel, Tetrahedron Lett. 1974, 3056.
- 4) D.M.Burns und J.Iball, Proc.Roy.Soc., Ser.A 227, 200 (1955); H.R.Luss und D.L.Smith, Acta Crystallogr. 28B, 884 (1972).
- 5) H.Moskowitz und M.Miocque, Ann.Chim.(Paris), 14.Serie 3, 27 (1968); F.Dewhurst und P.K.J.Schah, J.Chem.Soc. C, 1970, 1737.
- 6) Für alle neuen Verbindungen wurden zutreffende Analysenwerte und massenspektrometrisch ermittelte Molekulargewichte erhalten.
- 7) H.A.Staab und M.Haenel, Chem.Ber. 106, 2190 (1973).
- 8) Für Fluoren wird eine geminale Kopplungskonstante der 9-Protonen von -22.3 Hz angegeben. R.C.Cookson, T.A.Crabb, J.J.Frankel und J.Hudec, Tetrahedron 22, Suppl. 7, 355 (1966).
- 9) Vgl. hierzu: J.M.McBride, P.M.Keehn und H.H.Wasserman, Tetrahedron Lett. 1969, 4147; H.J.Reich und D.J.Cram, J.Amer.Chem.Soc. 91, 3517 (1969).