

ANIONEN VON SYN- UND ANTI-[2.2](2,7)FLUORENOPHAN ¹⁾

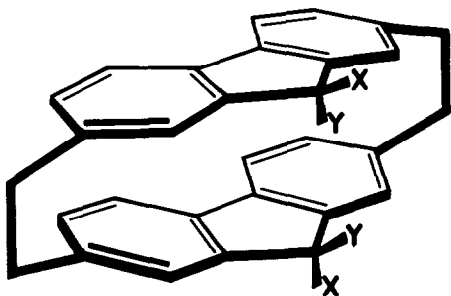
Matthias W. Haenel

Institut für Organische Chemie der Universität

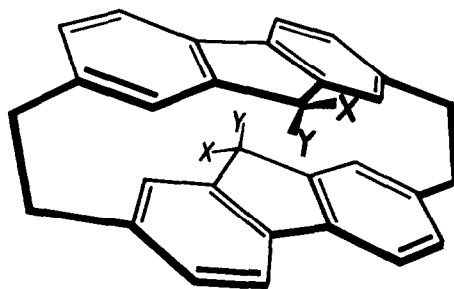
Im Neuenheimer Feld 270, D 6900 Heidelberg

(Received in Germany 14 February 1977; received in UK for publication 2 March 1977)

In einer früheren Mitteilung berichteten wir über die Synthese des syn- und anti-[2.2](2,7)Fluorenophans (1 und 2) sowie entsprechender [2.2]Phane, die 9-Fluorenon enthalten ²⁾. In dieser Mitteilung beschreiben wir die Dianionen von 1 und 2, die durch Reaktion mit n-Butyllithium unter Bildung der 9-Fluorenylanion-Einheit erhalten wurden. Aus 2 konnten über Dianionen die substituierten anti-[2.2](2,7)Fluorenophane 3, 4 und 5 erhalten werden.



1



2

X = Y = H

X = D, Y = H

X = CH₃, Y = H

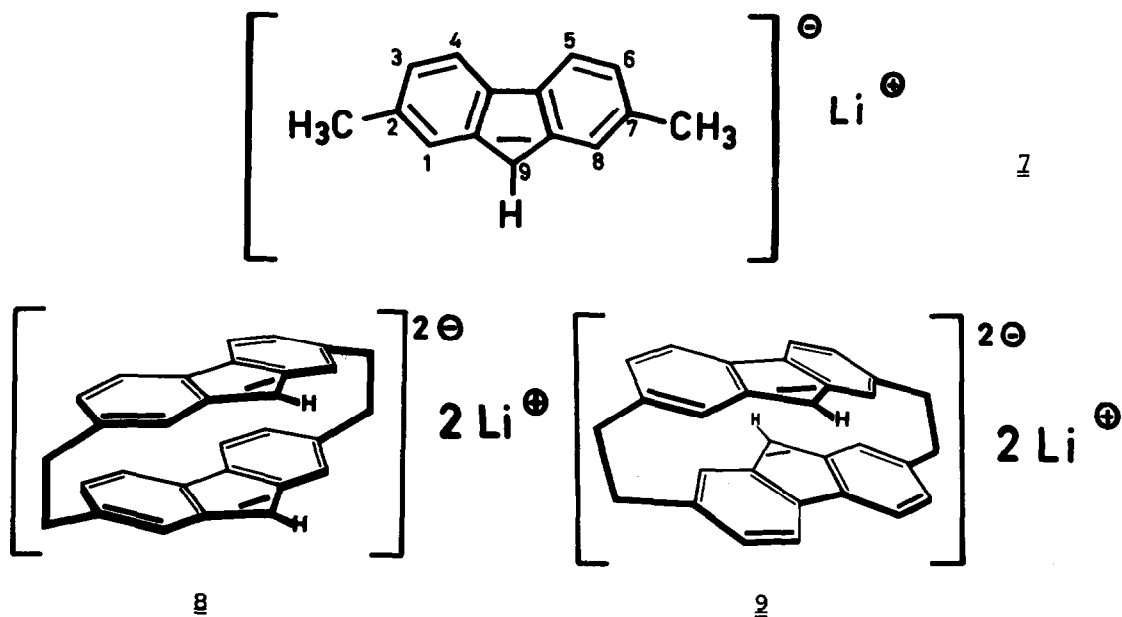
X = Y = CH₃

3

4

5

Zu Suspensionen der [2.2](2,7)Fluorenophane 1 (syn) bzw. 2 (anti) in deuteriertem Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA-D₁₈) sowie zu einer Lösung von 2,7-Dimethylfluoren (6) in HMPA-D₁₈ wurde n-Butyllithium (1,3 n in n-Hexan) im Überschuß gegeben und die ¹H-NMR-Spektren (90 MHz) der dunkelroten Lösungen der Dianionen 8 und 9 bzw. des Anions 7 bei Raumtemperatur registriert (Tabelle 1) ³⁾.



	1,8-H	3,6-H	4,5-H	9-H	J_{13}	J_{34}
<u>7</u>	6.93	6.09	7.60	5.73	~1.5	8
<u>8</u>	6.75	5.76	7.11	5.43	~1.5	8
<u>9</u>	6.09	6.21	7.43	5.04	~1.5	8

Tabelle 1: Chemische Verschiebung (δ) und Kopplungskonstanten (Hz) des aromatischen Bereichs der Anionen 7, 8 und 9 (90 MHz, HMPA- D_{18} /n-Butyllithium in n-Hexan) ³⁾

Die aromatischen Protonen im Dianion 8 (syn) erscheinen im Vergleich zum monomeren Anion 7 aufgrund des Anisotropie-Einflusses der gegenüberliegenden Fluorenyl-Einheit um 0.18 bis 0.42 ppm bei höherer Feldstärke. Dagegen zeigen 3,6-H und 4,5-H des Dianions 9 (anti) ähnliche chemische Verschiebungen wie das Monomere 7, während 1,8-H und 9-H um 0.84 bzw. 0.69 ppm beträchtlich zu hoher Feldstärke verschoben absorbieren. Ähnliche relative Unterschiede der chemischen Verschiebung wurden an den neutralen Kohlenwasserstoffen 1 und 2 beobachtet; sie werden durch die verschiedene räumliche Anordnung - direkt übereinanderliegende Aromaten-Einheiten in 1 bzw. 8 und mehr gestaffelte Anordnung in 2 bzw. 9 - erklärt.

Entsprechend der größten Elektronendichte der Anionen in der Fluoren-9-Position ergab die Reaktion des Dianions 9 mit Deuteriumoxid anti-[2.2](2,7)-

Fluorenophan (Schmp. 367-369^o); die massenspektrometrische Analyse ergab C₃₀H₂₂D₂ (61 %), C₃₀H₂₃D (32 %) und C₃₀H₂₄ (7 %). Das ¹H-NMR-Spektrum (80 MHz, CDCl₃, Tab. 2) der undeutierten Verbindung 2 zeigt für die 9-Protonen entsprechend ihrer exo- und endo-Stellung ein AB-System mit δ_A 3.10, δ_B 2.31 und J = 22 Hz. Für das aus 2 mit Deuteriumoxid erhaltene Produkt beobachtet man im AB-Teil der endo-Protonen ein breites Singulett (δ 2.31); hieraus läßt sich bei Auswertung der Intensitätsverhältnisse unter Zugrundelegung der massenspektrometrischen Analyse folgern, daß Deuteriumoxid das Dianion 2 mit über 90-proz. Selektivität von "außen" unter Bildung der exo,exo-Dideutero-Verbindung 3 angreift.

	1,8-H	3,6-H	4,5-H	9-H(exo)	9-H(endo)	9-CH ₃	J ₁₃	J ₃₄
<u>2</u>	6.09	6.95	7.35	3.10	2.31	-	~1.5	8
<u>4</u>	6.05	6.94	7.31	-	2.38	1.03	~1.5	8
<u>5</u>	6.22	6.93	7.18	-	-	1.01/1.03	~1.5	8

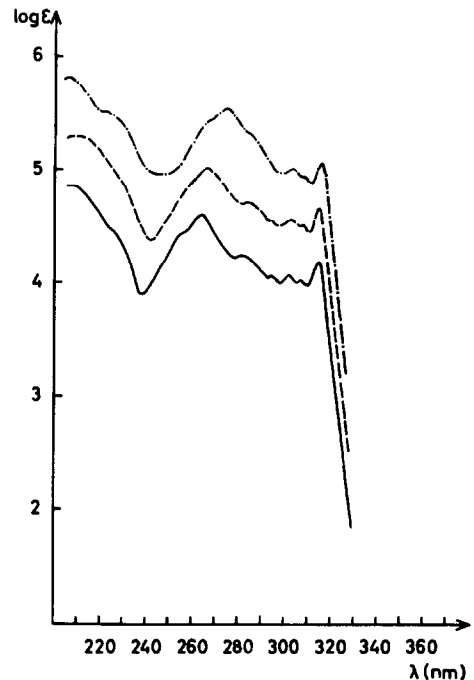
Tabelle 2: Chemische Verschiebungen (δ) und Kopplungskonstanten (Hz) von 2, 4 und 5 (80 MHz, CDCl₃). Die Absorptionen (AA'BB') der -CH₂-CH₂-Brücken sind nicht aufgeführt.

Mit Methyljodid reagiert das Dianion 2 in stark exothermer Reaktion mit 62-proz. Ausbeute zu zweifach methyliertem anti-[2.2](2,7)Fluorenophan, farblosen Kristallen vom Schmp. 390-392^o (Zersetzung)⁴). Aufgrund des ¹H-NMR-Spektrums (80 MHz, CDCl₃, Tab. 2) mit endo-9-H bei δ 2.38 (q, J = 7.5 Hz, 2H) und der Methylgruppe bei δ 1.03 (d, J = 7.5 Hz, 6H) muß der Verbindung die exo,exo-Struktur 4 zugeordnet werden. Metallierung von 4 mit Butyllithium/n-Hexan/HMPA und anschließende Reaktion mit Methyljodid ergab ein Gemisch, das neben 4 (10 %) die dreifach (60 %) und vierfach methylierte Verbindung 5 (30 %) enthielt. Durch nochmalige Metallierung und Methylierung konnte die reine Tetramethyl-Verbindung 5 (farblose Kristalle vom Schmp. 356-358^o, 17-proz. Ausb.) isoliert werden⁴). Im ¹H-NMR-Spektrum (80 MHz, CDCl₃, Tab. 2) absorbieren 1,8-H um 0.13 ppm bei tieferer und 4,5-H um 0.17 ppm bei höherer Feldstärke als in 2. Dies könnte auf eine kleine Verschiebung der Fluoren-Einheiten gegeneinander zurückzuführen sein, durch die die endo-Methyl-Gruppen mehr Raum seitlich der gegenüberliegenden Fluoren-Einheit gewinnen.

Im UV-Spektrum (in Cyclohexan, Abb. 1) zeigt 4 erwartungsgemäß fast die gleiche Absorption wie 2. Dagegen findet man bei 5 eine Verschiebung der 264 nm-Bande nach 275 nm und eine neue Bande bei 220 nm. Hierfür können sowohl Deformationen dieses "overcrowded" Moleküls verantwortlich sein als auch eine stärkere elektronische Wechselwirkung aufgrund der erwähnten

Geometrie-Änderung; denn das syn-[2.2](2,7)Fluorenophan (1) mit direkt übereinanderliegenden Fluoren-Einheiten zeigt eine Schulter bei 220 nm und eine nach 276 nm verschobene Bande ²⁾.

Abbildung 1: UV-Spektren (in Cyclohexan) von 2 (—), 4 (----) und 5 (-·-·-). Die Spektren von 4 und 5 sind um 0.5 bzw. 1 Ordinateneinheit verschoben.



Herrn Professor Dr. H. A. Staab, Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, danke ich für die großzügige Förderung dieser Arbeit, Fräulein D. Jann für ihre präparative Mitarbeit.

-
- 1) Transannuläre Wechselwirkungen bei [2.2]Phanen, 10. Mitteilung. - 9. Mitteilung s. Lit. ²⁾.
 - 2) M. W. Haenel, Tetrahedron Lett. 1976, 3121.
 - 3) Vgl. hierzu ¹H-NMR-Daten von Fluorenyllithium: D. Nicholls und M. Szwarc, Proc. Roy. Soc., Ser. A 301, 231 (1967); J. A. Dixon, P. A. Gwinner und D. C. Lini, J. Am. Chem. Soc. 87, 1379 (1965); R. H. Cox, ebenda 73, 2649 (1969).
 - 4) Für alle neuen Verbindungen wurden zutreffende Analysenwerte oder hochauflösende Massenspektren erhalten. Molekulargewichte wurden massenspektrometrisch ermittelt.