

SYNTHESE UND STRUKTUR VON [2.2](2,7)PYRENOPHAN

Hermann Irngartinger, Reiner G. H. Kirrstetter, Claus Krieger, Hans Rodewald  
und Heinz A. Staab\*

Institut für Organische Chemie, Universität Heidelberg

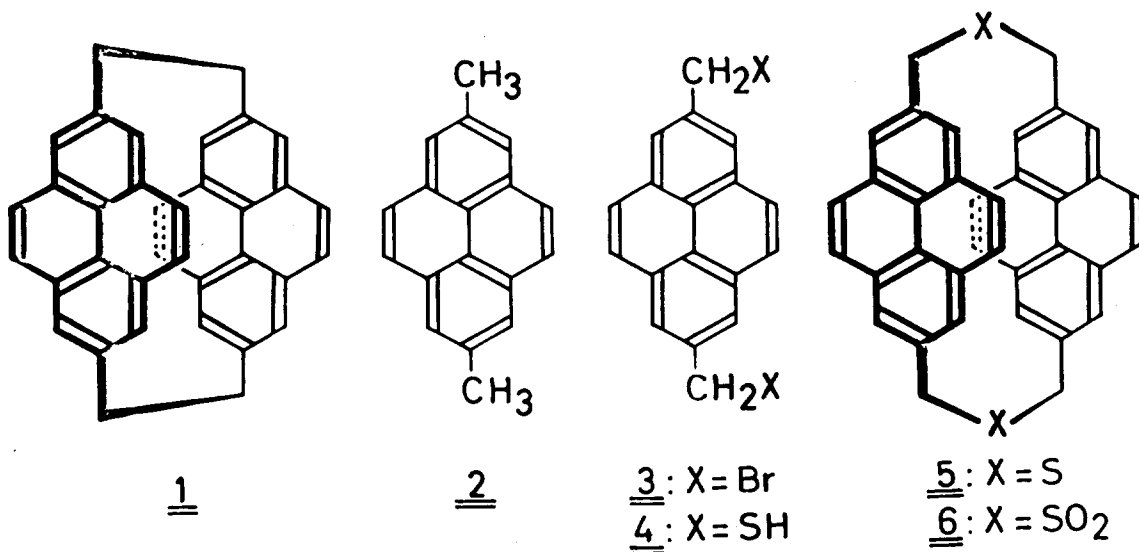
Im Neuenheimer Feld 270, D-69 Heidelberg

(Received in Germany 3 March 1977; received in UK for publication 9 March 1977)

Im Rahmen unserer Untersuchungen von [2.2]Phanen als Excimeren-Modelle <sup>1)</sup> kam dem [2.2](2,7)Pyrenophan (1) besonderes Interesse zu, da das Auftreten von Excimeren zuerst beim Pyren gefunden und dort am eingehendsten untersucht wurde <sup>2)</sup>. Wir berichten hier über Synthese <sup>3)</sup> und Molekülstruktur von 1.

Zur Darstellung von 1 wurde 5,13-Dimethyl[2.2]metacyclophan (aus 3,5-Bis(brommethyl)toluol mit Phenyllithium) zu 2,7-Dimethylpyren (2) katalytisch dehydriert (Pd/C, 6 h bei 290 - 310° C, Ausb. stark schwankend). 2 ergab mit N-Bromsuccinimid/Tetrachlorkohlenstoff 2,7-Bis(brommethyl)pyren (3, Zers. > 255° C, Ausb. 25 - 43 %), das zur 2,7-Bis(mercaptomethyl)-Verbindung 4 (Schmp. 218 - 9° C, Thioharnstoff-Methode, 68 % Ausb.) umgesetzt wurde. Cyclisierung von 3 und 4 (Kaliumcarbonat, Tetrahydrofuran/Dimethylformamid, Verdünnungsprinzip) führte zu 2,15-Dithia[3.3](2,7)pyrenophan (5, Schmp. 315° C u. Zers., 2 - 11 % Ausb.), das zum Disulfon 6 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Toluol/Eisessig, 84 % Ausb.) oxidiert wurde. Gasphasenpyrolyse <sup>4)</sup> von 6 bei 500° C ergab 1 in 16-proz. Ausbeute in gelben Kristallen vom Schmp. 340° C (Zers.).

Über die Emissionsspektren von 1 in 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF) und als Einkristalle haben wir kürzlich an anderer Stelle berichtet <sup>5)</sup>: Sie zeigen breite strukturlose Fluoreszenzbanden, die der Excimeren-Emission des Pyrens ähneln, jedoch gegenüber dieser noch stärker rotverschoben sind. Charakteristisch ist, daß 1 diese "Excimeren-Emission" auch unter Bedingungen (verdünnte Lösungen in MTHF-Gläsern, 1.3 K) gibt, bei denen Pyren nur die normale stark strukturierte Fluoreszenz des Monomeren zeigt. Die gegenüber 2 nur



geringfügig verschobene Phosphoreszenz und der nur wenig reduzierte Nullfeld-aufspaltungs-Parameter  $|D|$  (aus ODMR-Messungen) zeigen dagegen für den Triplettzustand von 1 nur eine geringe Wechselwirkung zwischen den beiden Molekülhälften an. Im Vergleich zu Pyren- und 1-Kristallen ist bei 2-Kristallen die Excimeren-Emission weniger typisch <sup>5)</sup>. Zur Deutung der spektroskopischen Ergebnisse interessierten die Molekül- und Kristallstrukturen von 1 und 2.

1 kristallisiert aus Toluol in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $Z = 2$  Molekülen in der Elementarzelle [ $a = 9.038(1)$ ,  $b = 13.141(1)$ ,  $c = 9.734(2)$  Å;  $\beta = 97.93^\circ(1)$ ;  $R = 0.048$ ]. Als Folge der Ringspannung des [2.2]Phan-Systems sind die Pyren-Einheiten beträchtlich nach außen gewölbt, so daß sich im zentralen Bereich des Moleküls ungewöhnlich lange transannulare Abstände von 3.76 und 3.80 Å ergeben (Fig. 1). Die Packung von 1 läßt keine besonderen zwischenmolekularen Wechselwirkungen zwischen Pyren-Einheiten erkennen.

Bei 2 [aus Ethanol/Mesitylen;  $P2_1/c$ ;  $Z = 4$ ;  $a = 8.1554(5)$ ,  $b = 10.4312(6)$ ,  $c = 14.4604(10)$  Å;  $\beta = 101.327^\circ(6)$ ;  $R = 0.059$ ] stehen dagegen jeweils zwei Pyren-Einheiten mit einem interplanaren Abstand von 3.45 Å über ein Symmetriezentrum in Beziehung. Das Überlappungsdiagramm (Fig. 2) zeigt eine gegenseitige Versetzung von  $L = 0.96$ ,  $M = 1.65$  Å [im isomorph kristallisierenden unsubstituierten Pyren tritt praktisch nur eine Verschiebung von 1.80 Å in Richtung

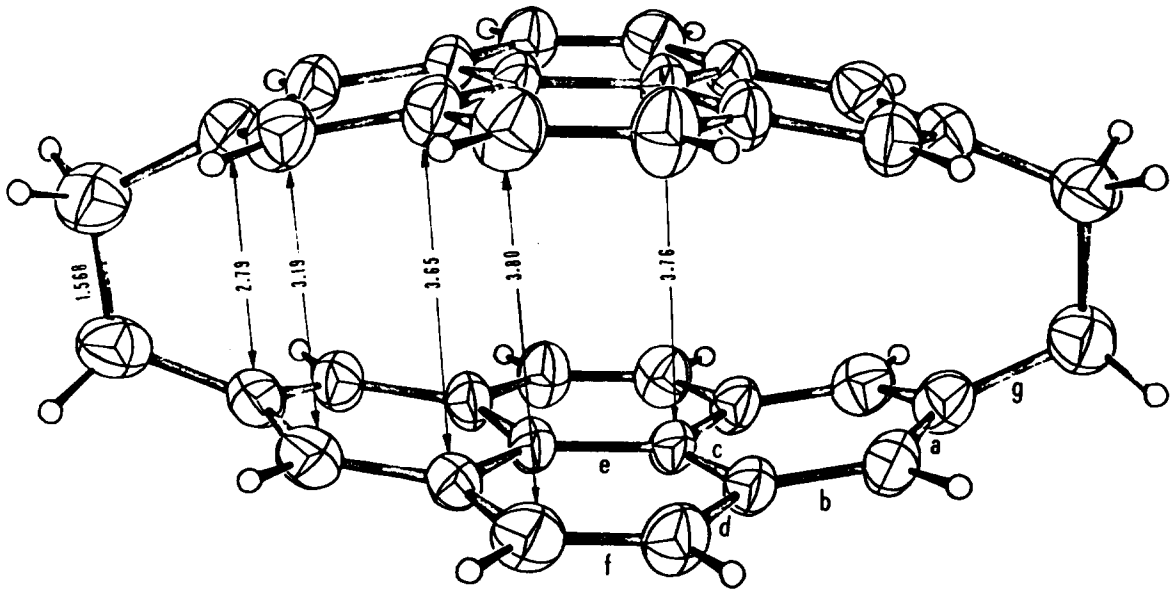


Fig. 1. Transannulare Abstände ( $\text{\AA}$ ) in 1

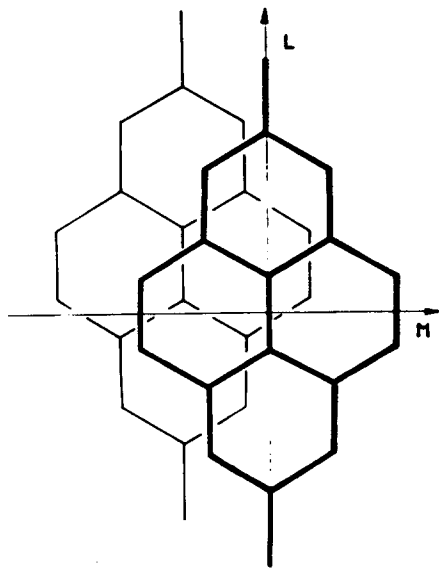


Fig. 2. Überlappungsdiagramm von 2

Bindungen	<u>1</u>	<u>2</u>	Pyren <sup>6)</sup>
a	1.390	1.390	1.373
b	1.395	1.395	1.401
c	1.419	1.422	1.417
d	1.434	1.439	1.428
e	1.419	1.426	1.422
f	1.344	1.348	1.336
g	1.514	1.512	

Tab. Gemittelte Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ) (nicht korrigiert auf Schwingungen eines starren Moleküls). Die geschätzten Standardabweichungen der gemessenen Werte betragen  $0.004 \text{\AA}$  (1) bzw.  $0.002 \text{\AA}$  (2).

L auf ( $M = 0.09 \text{ \AA}^6$ )]. Die Überlappung der  $\pi$ -Elektronensysteme von 2 ist also trotz der Methyl-Gruppen beträchtlich.

Die Deformation der Pyren-Einheiten in 1 beeinflusst die Bindungslängen kaum, wie der Vergleich mit 2 und Pyren <sup>6)</sup> (Tab.) sowie mit 2,7-Di-tert.-butylpyren <sup>7)</sup> zeigt.

- 
- 1) D.Schweitzer, J.P.Colpa, J.Behnke, K.H.Häusser, M.Haenel und H.A.Staab, Chem. Phys. 11, 373 (1975); D.Schweitzer, J.P.Colpa, K.H.Häusser, M.Haenel und H.A.Staab, J. Luminescence 12/13, 363 (1976).
  - 2) Vgl. hierzu Th.Foerster, Angew. Chem. 81, 364 (1969).
  - 3) Während der Durchführung dieser Arbeit wurde 1 auf anderen Wegen von T.Umemoto, S.Satani, Y.Sakata und S.Misumi [Tetrahedron Lett. 1975, 3159] sowie von R.H.Mitchell, R.J.Carruthers und J.C.M.Zwinkels [Tetrahedron Lett. 1976, 2585] synthetisiert.
  - 4) M.Haenel und H.A.Staab, Tetrahedron Lett. 1970, 3585; Chem. Ber. 106 2190, 2203 (1973).
  - 5) D.Schweitzer, K.H.Häusser, R.G.H.Kirrstetter und H.A.Staab, Z. Naturforsch. 31a, 1189 (1976).
  - 6) R.Allmann, Z. Kristallogr. 132, 129 (1970).
  - 7) A.C.Hazell und J.G.Lomborg, Acta Cryst. B 28, 1059 (1972).