

ZUR FRAGE TRANSANULARER Π-Π-WECHSELWIRKUNGEN IM [2.2]METACYCLOPHAN, [2.2]PARACYCLOPHAN UND 2,2'-SPIROBIINDAN

E. LANGER und H. LEHNER

Lehrkanzel für Organische Chemie der Universität Wien

(Received in Germany 28 June 1972; Received in the UK for publication 4 September 1972)

Zusammenfassung— Aus dem Quotienten der beiden Dissoziationskonstanten (K_1/K_2) von [2.2]Metacyclophan-bis-chromtricarbonyl (9.0 ± 1.9) wurde geschlossen, daß zwischen den beiden Benzolringen keine transanularen Π-Π-Wechselwirkungen bestehen. Die entsprechenden Werte für die Bis-chromtricarbonyl-komplexe von 2,2'-Spirobiindan und [2.2]Paracyclophan sind 8.0 ± 1.5 bzw. 10^4 . Diese Ergebnisse wurden durch IR-spektroskopische Daten der CO-Frequenzen der $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Komplexe von [2.2]Metacyclophan und einigen Derivaten, von 2,2'-Spirobiindan und [2.2]Paracyclophan erhärtet.

Ferner wird gezeigt, dass UV-spektroskopische Studien an Tetracyanoäthylen-komplexen von Aromaten im Hinblick auf transanulare Π-Π-Wechselwirkungen nicht relevant sind.

Abstract— Concerning the question of transanular Π-Π-interactions in [2.2]metacyclophane, [2.2]paracyclophane and 2,2'-spirobiindane.

From the quotient of the two dissociation constants (K_1/K_2) of [2.2]metacyclophane-bis-chromtricarbonyl (9.0 ± 1.9) it was concluded that there are no transanular Π-Π-interactions between the two benzene rings. The corresponding values for the bis-chromtricarbonyl-complexes of 2,2'-spirobiindane and [2.2]paracyclophane are 8.0 ± 1.5 and 10^4 , resp. These results are supported by IR-spectroscopical data of the CO-frequencies of the $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -complexes of [2.2]metacyclophane and some derivatives, of 2,2'-spirobiindane and [2.2]paracyclophane.

Moreover, UV-spectroscopic studies of tetracyanoethylene complexes of arenes are shown to be insignificant with regard to transanular Π-Π-interactions.

Einleitung

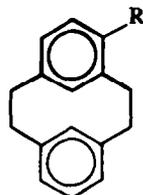
Im Zusammenhang mit der Synthese und dem Studium der optischen und chiroptischen Eigenschaften substituierter [2.2]Metacyclophane¹ war das Problem der transanularen* Π-Π-Wechselwirkung zwischen den beiden aromatischen Ringen von Interesse. Der Abstand zwischen den Ring-Positionen 8 und 16 im [2.2]Metacyclophan (1) beträgt 2.689 \AA^2 ; es ist also eine Π-Π-Überlappung – zumindest an diesen Stellen – nicht ausgeschlossen. Einen Hinweis auf derartige Wechselwirkungen glaubten andere Autoren aus dem UV-Spektrum³ von 1 selbst sowie aus den Spektren der [2.2]Metacyclophan-TCNÄ-Komplexe⁴⁻⁶ (TCNÄ = Tetracyanoäthylen) – beides Methoden, die im wesentlichen die Eigenschaften angeregter Zustände bestimmen – ableiten zu können. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, 1. die "TCNÄ-Methode" und ihre Anwendbarkeit auf [m.n]-Cyclophane kritisch zu prüfen, deren Grenzen aufzuzeigen, und im Falle des Versagens dieser Methode 2. ein Verfahren zu entwickeln, das die Frage nach einer Π-Π-Wechselwirkung zu klären imstande ist. Dafür schien uns die Äquilibrierung sowie eine IR-spektroskopische Untersuchung der

Mono- und Bis-chromtricarbonylverbindungen von 1, 2,2'-Spirobiindan (18) und [2.2]Paracyclophan geeignet.

Darstellung der verwendeten Verbindungen

Zur Darstellung der Verbindung 1 vgl.⁷ für 2, 3, 4, 5, 7 vgl.¹ für 12 vgl.⁸

Zur Darstellung von 6, 8, 9, 10, 11, 13 und 14 haben wir die Verbindungen 1, 18, Indan und [2.2]Paracyclophan-4-carbonsäuremethylester mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in siedendem Diglyme umgesetzt (siehe

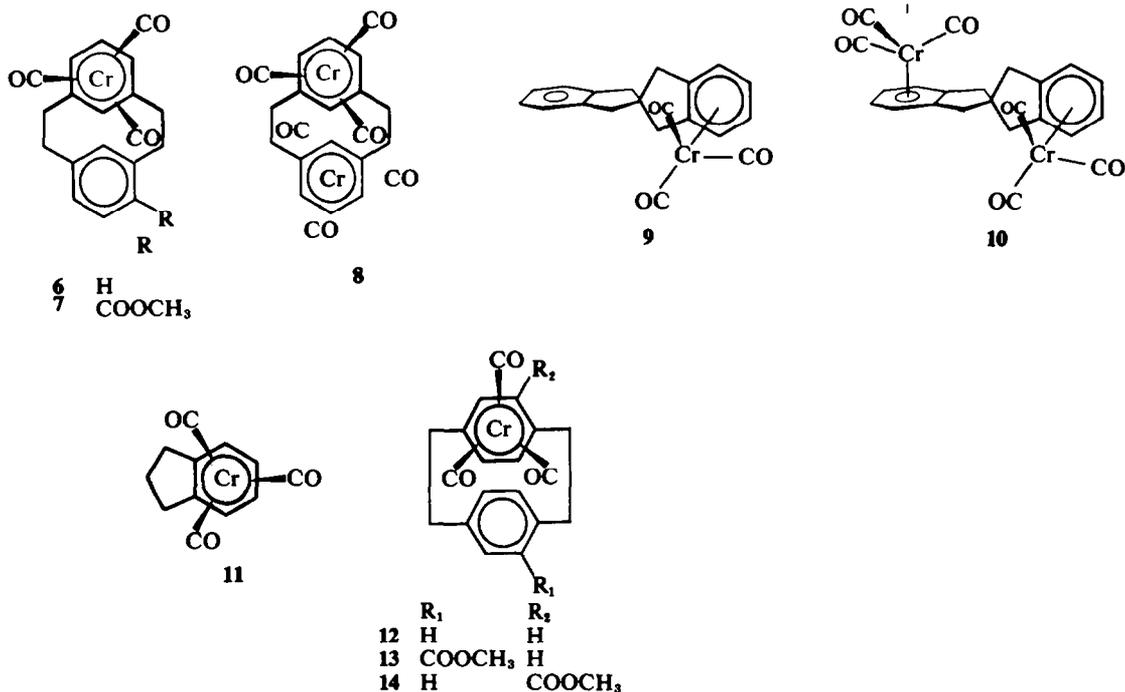


- R
 1 H
 2 COOH
 3 COOCH₃
 4 COCH₃
 5 CN

SCHEMA 1

Die Verbindungen 2, 3, 4 und 5 sind chiral. Die Untersuchungen wurden mit den Racematen ausgeführt.

*"Transanular" leitet sich vom lateinischen "anulus" ab und sollte daher mit einem n geschrieben werden.



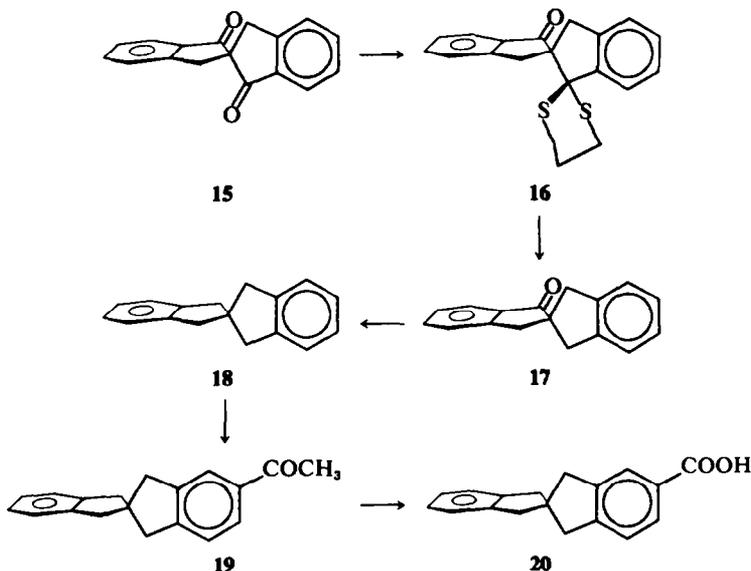
SCHEMA 2

Die Verbindungen 7, 10, 13 und 14 sind chiral. Die Untersuchungen wurden mit den Racematen durchgeföhrt.

Tab. 6). Die Konstitution der Verbindungen 13 und 14 wurde IR-spektroskopisch zugeordnet (siehe Tab. 5 und Seite 377).

Zur Darstellung von 18 wurde Dibenzylmalon-

säure-dichlorid mit $\text{AlCl}_3\text{--FeCl}_3$ zu 15 cyclisiert. Umsetzung mit Propandithiol ergab 16, das mit Raney-Nickel zu 17 entschweifelt wurde. Nachfolgende Clemmensen-Reduktion lieferte den Koh-



SCHEMA 3

Die Verbindungen 15 und 16 sind chiral. Die Untersuchungen wurden mit den Racematen durchgeföhrt.

lenwasserstoff 18. Dieses Verfahren zur Darstellung von 18 ist günstiger als die direkte Clemmensen-Reduktion des β -Diketons 15.⁹ Durch Acetylierung von 18 mit Acetylchlorid/ AlCl_3 erhält man 19, dessen Haloformabbau 2,2'-Spirobiindan-5-carbonsäure (20) liefert.

Untersuchung der TCNÄ- und $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe von Systemen mit zwei Benzolringen

Die ersten Studien der Elektronenanregungsspektren von "Charge-Transfer-Komplexen"* des TCNÄ¹¹ schienen erfolversprechend, da sich für einige Alkylbenzol-TCNÄ-Komplexe die Komplexbildungskonstante bzw. das langwelligste Maximum der Charge-Transfer-Bande mit der " Π -Basizität" dieser Verbindungen korrelieren ließ. Man glaubte, damit eine Methode zu besitzen, die sensitiv auf eine "Verfügbarkeit von Π -Elektronen" (" Π -Basizität") in einem aromatischen System ist. 1959 benützten Cram *et al.*¹² dieses Verfahren, um die intramolekularen Π - Π -Wechselwirkungen in einer Reihe von [m.n]Paracyclophanen zu studieren: Das langwelligste Maximum der "Charge-Transfer-Bande" der [m.n]Paracyclophane wurde mit dem des p-Xylois (460 nm) verglichen. Für die "dramatischen" bathochromen Verschiebungen beim [3.3]Paracyclophan (599 nm), [3.4]Paracyclophan (538 nm) und [2.2]Paracyclophan (521 nm) wurde eine intramolekulare Ladungstransmission vom unkomplexierten zum komplexierten aromatischen Ring verantwortlich gemacht. Später wurden auch die TCNÄ-Komplexe monosubstituierter [2.2]- und [3.3]Paracyclophane untersucht.¹³⁻¹⁵ Es ergab sich eine Korrelation von K (Komplexbildungskonstante) bzw. λ_{max} (Lage des Maximums der langwelligsten "Charge-Transfer-Bande") bzw. ΔE_i ("Charge-Transfer"-Energiedifferenz des unsubstituierten und substituierten Cyclophans) mit der Hammettkonstanten (σ_m) des jeweiligen Substituenten.

Bei Substituenten mit $\sigma_m > 0$ ("desaktivierende" Gruppen) wurde ein 1:1 Komplex zwischen TCNÄ und dem unsubstituierten Ring postuliert und die hypsochrome Verschiebung gegenüber dem nicht substituierten Cyclophan als Ladungstransmission (Ladungsabzug) vom unsubstituierten komplexierten zum substituierten nicht komplexierten Benzolring erklärt. Inzwischen waren die Wechselwirkungen zwischen den beiden aromatischen Chromophoren im [2.2]Paracyclophan mit Hilfe des CD chiraler, optisch aktiver Derivate exakt bewiesen worden¹⁶: die 1L_b und 1L_a -Bande zeigten ein Couplet. (Einen guten Hinweis darauf hatte schon das Substitutionsverhalten des [2.2]-Paracyclophans geliefert).¹⁷ Somit schienen die bei den TCNÄ-Komplexen gezogenen Schlüsse gerechtfertigt, und die Wahl der TCNÄ-Komplexe

als Detektoren für transanulare Π - Π -Wechselwirkungen in Systemen mit zwei aromatischen Ringen gerechtfertigt. Die "TCNÄ"-Methode wurde in der Folge auch auf das [2.2]Metacyclophan angewendet⁴⁻⁶ und Π - Π -Wechselwirkungen – wenn auch geringer als im Falle des [2.2]Paracyclophans – festgestellt, und zwar durch Vergleich von λ_{max} des [2.2]Metacyclophan/TCNÄ-Komplexes (485 nm) mit dem des m-Xylois (440 nm), des [2.2.2]Metacyclophans (480 nm) und des [2.2.2.2]-Metacyclophans (460 nm).

Während die Bindungskräfte in den TCNÄ Aromaten-Komplexen sehr schwach sind,^{10,18} und somit die elektronische Struktur (des Grundzustandes) der an der Komplexbildung beteiligten Spezies nicht wesentlich geändert wird, vollzieht sich bei der Komplexierung eines Aromaten mit $\text{Cr}(\text{CO})_3$ eine tiefgreifende Veränderung der elektronischen Struktur¹⁹ sowohl des Π -Donors (Aromat) wie auch des Akzeptors [$\text{Cr}(\text{CO})_3$] im Grundzustand. Dies bedeutet also einen entscheidenden Eingriff des Π -Elektronen-systems des Aromaten in die d-Orbitale des Metalls und umgekehrt. Die Bindungsstärke der Cr-Aromaten-Bindung und zusammenhängend damit die Bindungsfestigkeit der Cr—CO und $\text{C}\equiv\text{O}$ Bindung ist somit ein echtes Maß für eine "Verfügbarkeit von Π -Elektronen" (" Π -Basizität") im Grundzustand des Komplexes. Man hat es hier also nicht wie im Falle der "TCNÄ"-Komplexe mit einer "loosely-bound" Spezies¹⁰ sondern mit starken chemischen Bindungen zu tun. In einer Verbindung wie [2.2]Metacyclophan-mono-chromtricarbonyl (6) würde Π - Π -Wechselwirkung vorausgesetzt – dernicht-komplexierte Ring gegenüber dem komplexierten als Elektronendonator wirken, den Π -Donorcharakter des komplexierten Ringes gegenüber dem des Metall-Liganden erhöhen und so zu einem Einfluß auf den Bindungszustand der Aromat-Metallbindung und damit auch auf die CO-Schwingungsfrequenz führen.

Eine Abnahme des Π -Donorcharakters des komplexierten Ringes bewirkt eine Schwächung der Cr-Aromaten-Bindung und in der Folge eine Erhöhung des C—O-Bindungsgrades. Diese wiederum hat eine Vergrößerung der ν_{CO} -Kraftkonstanten zur Folge.¹⁹

Aus derselben Betrachtung folgt aus der kleineren ν_{CO} -Frequenz von 13 gegenüber 14 (siehe Tab. 5), daß sich in 13 die (elektronenanziehende) Estergruppe am unkomplexierten, in 14 dagegen am komplexierten Ring befindet.

Die Bindungsfestigkeit der Monokomplexe sollte sich somit von jener der Bis-chromtricarbonylkomplexe unterscheiden, weil bei letzteren ja kein unkomplexierter aromatischer Ring mehr vorhanden ist, der die Π -Basizität im komplexierten Ring erhöhen könnte. Diese veränderten Bindungsverhältnisse und Bindungsstärken sollten sich sowohl aus den IR-Spektren ($\text{C}\equiv\text{O}$ -Frequenz) als auch

*Zur Kritik des Begriffes "Charge-Transfer-Komplex" in diesem Zusammenhang vgl.¹⁰

aus der Lage des thermodynamischen Gleichgewichts vom Monokomplex mit dem Biskomplex und unsubstituierten Kohlenwasserstoff erkennen lassen. Ohne eine transannuläre Wechselwirkung hat man zu erwarten, daß die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts vor allem entropisch bestimmt ist.

Die vorliegende Mitteilung beschäftigt sich mit der Untersuchung von "TCNÄ"- und Chromtricarbonyl-komplexen des [2.2]Metacyclophans (1). Diese Methoden sollten auch an solchen Verbindungen geprüft werden, in denen Π - Π -Wechselwirkungen auf Grund ihrer Molekülgeometrie nicht möglich sind. Dafür wählten wir substituierte 2,2'-Spirobindane. Andererseits war es nötig, ein System wie das [2.2]Paracyclophan heranzuziehen, in dem eine durch andere Verfahren gesicherte^{16,17}-interelektronische Wechselwirkung zwischen den Ringen vorliegt.

ERGEBNISSE

TCNÄ-Komplexe

Die λ_{\max} -Werte der TCNÄ-Komplexe der Verbindungen 1, 2, 3, 4, 5, 17, 18, 19 und 20, die daraus bestimmten "Übergangsenergien" ($E_t = 28580/\lambda_{\max}$, Kcal/Mol) sowie die ΔE_t -Werte (E_t für den substituierten minus E_t für den unsubstituierten Kohlenwasserstoff-TCNÄ-Komplex) sind in den Tabellen 1, 2, 3 und 4 zusammengestellt. Als Lösungsmittel wurde durchwegs CH_2Cl_2 verwendet.

Abb. 1 zeigt die Korrelation der Hammettkon-

Tabelle 1

TCNÄ-Komplex von	λ_{\max} (nm)	E_t (Kcal/Mol)	ΔE_t (Kcal/Mol)
1	485	59.4	0
2	468	61.0	1.6
3	470	60.8	1.4
4	470	60.8	1.4
5	454	63.1	3.7

Tabelle 2

TCNÄ-Komplex von	λ_{\max} (nm)
m-Xylol	440
1,3-Diäthylbenzol	440
1	485

Tabelle 3

TCNÄ-Komplex von	λ_{\max} (nm)	E_t (Kcal/Mol)	ΔE_t (Kcal/Mol)
18	435	65.8	0
19	400	71.5	5.7
20	400	71.5	5.7
17	~ 365	~ 78.4	~ 12.6

stante σ_i^{20} mit ΔE_t (siehe Tab. 1) für die TCNÄ-Komplexe der Verbindungen 1, 2, 3, 4 und 5.

Zur Bestimmung der Stöchiometrie der gebildeten Komplexe haben wir die Job'sche Methode²¹ herangezogen. Hiezu wurden Lösungen gleicher molarer Konzentrationen an TCNÄ und der entsprechenden II-Base in CH_2Cl_2 in verschiedenen Verhältnissen gemischt.

Abb. 2 zeigt ein Diagramm der Extinctionen (E) der Mischungen (je 0.016 molare Lösungen) als Funktion der TCNÄ-Konzentration, bestimmt am Maximum der "Charge-Transfer" Bande.

Weder TCNÄ noch die Verbindungen 1, 2, 3, 4, 5, 17, 18, 19 und 20 besitzen beim Absorptionsmaximum (λ_{\max}) der Charge-Transfer-Banden eine nennenswerte Absorption. Die symmetrische Form der Kurven zeigt, daß TCNÄ mit substi-

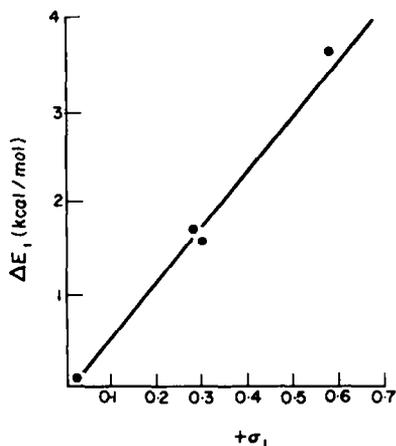


Abb. 1. Korrelationsdiagramm ΔE_t gegen σ_i^{20} für die in der Tab. 1 angeführten TCNÄ-Komplexe.

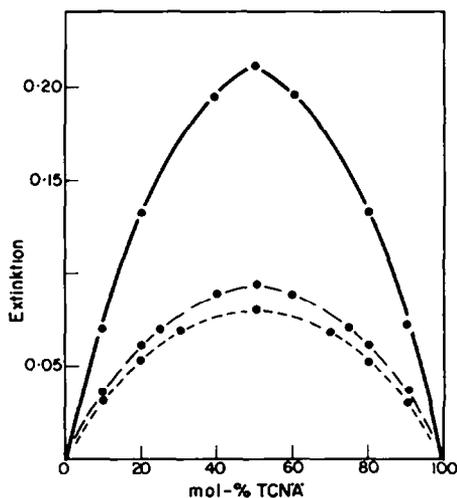


Abb. 2. Job-Diagramm der TCNÄ-Komplexe von 1 (—), 2 (---) und 18 (.....).

tuiertem und unsubstituiertem [2.2]Metacyclophan 1 sowie mit 2,2'-Spirobiindan (18) ausschließlich Monokomplexe bildet.

$\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe

Äquibrierungsexperimente. Zur Äquibrierung der Mono- und Bis-chromtricarbylkomplexe haben wir die Verbindungen 6, 9 bzw. (zur Einstellung des Gleichgewichts von der anderen Seite) die Verbindungspaare 6 + 1 und 10 + 18 (Molverh. 1:1) 24 Stdn. lang im Diglyme unter Luftausschluß bei 413°K erhitzt. Die Mono- und Bis-Komplexe sowie die Kohlenwasserstoffe wurden durch DC aufgetrennt, die Mengenverhältnisse spektroskopisch bestimmt, und daraus die K_1/K_2 -Werte errechnet.

Zwischen dem Bis-chromtricarbylkomplex (BIS), dem Monokomplex (MONO) und dem Stammkohlenwasserstoff (KW) sind folgende Teilgleichgewichte in Betracht zu ziehen:



Wobei K_1 und K_2 die den Gleichgewichten (1) und (2) entsprechenden Konstanten sind.

Daraus ergibt sich:

$$K_1 = \frac{[\text{MONO}] \cdot [\text{Cr}(\text{CO})_3]}{[\text{BIS}]} \quad (3)$$

und

$$K_2 = \frac{[\text{KW}] \cdot [\text{Cr}(\text{CO})_3]}{[\text{MONO}]} \quad (4)$$

wobei [MONO], [BIS] und [KW] die Gleichgewichtskonzentrationen symbolisieren.

Das beobachtete (experimentell zugängliche) Gleichgewicht ist jedoch:



die zugehörige Gleichgewichtskonstante K wird wegen $[\text{BIS}] = [\text{KW}]$ und mit Berücksichtigung

von (3) und (4)

$$K = \frac{[\text{MONO}]^2}{[\text{BIS}]^2} = \frac{K_1}{K_2} \quad (6)$$

Somit lässt sich aus den Gleichgewichtskonzentrationen der Mono- und Bis-chromtricarbylkomplexe der Quotient K_1/K_2 bestimmen. In der Tab. 4 sind die Ergebnisse der Äquibrierung für die Chromtricarbylkomplexe von [2.2]Metacyclophan 1 und 2,2'-Spirobiindan 18 aufgeführt.

IR-Spektren

Die IR-Spektren (CO-Frequenzen) sind in Tab. 5 zusammengestellt:

Tabelle 5. CO-Frequenzen von Mono- und Bis-chromtricarbylkomplexen in Cyclohexan (a) oder CS_2 (b)

Verbindung Nr.	ν_{CO} ($\text{cm}^{-1} \pm 0.5$)	
	symm.	asymm.
6 ^a	1972	1903
7 ^a	1972	1904
8 ^a	1972	1903
9 ^b	1966	1894
10 ^b	1966	1894
11 ^b	1967	1894
12 ^b	1963	1890
13 ^b	1965	1894
14 ^b	1973	1909, 1896

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Die in Tab. 1 und Abb. 1 angeführten λ_{max} -Werte der 4-substituierten [2.2]Metacyclophan-TCNÄ-Komplexe zeigen die schon bei den [2.2]Paracyclophanen und [3.3]Paracyclophanen gemachten Beobachtungen,¹³⁻¹⁵ daß ΔE_i mit σ_p schlecht, hingegen mit σ_m gut korreliert.

In Abb. 1 ist die Korrelation mit den σ_r -Werten²⁰ angegeben; sie ist besser als mit σ_m , was auch für die substituierten [3.3]Paracyclophane¹² zutrifft. Wie jedoch aus Tab. 3 zu entnehmen ist, haben selbst in einem System, in dem eine Π - Π -Wechselwirkung ausgeschlossen ist (wie bei 18), elektron-

Tabelle 4. Äquibrierung von Chromtricarbylkomplexen

Äquibrierung		K_1/K_2
von	mit	
[2.2]Metacyclophan-chromtricarbyl (6)	[2.2]Metacyclophan-bis-chromtricarbyl (8) + [2.2]Metacyclophan (1)	9 ± 1.9
2,2'-Spirobiindan-chromtricarbyl (10)	2,2'-Spirobiindan-bis-chromtricarbyl (9) + 2,2'-Spirobiindan (18)	8 ± 1.5
[2.2]Paracyclophan-chromtricarbyl (12)	[2.2]Paracyclophan-bis-chromtricarbyl + [2.2]Paracyclophan	$> 10^4$

enanziehende Substituenten einen Einfluß auf das λ_{\max} der TCNÄ-Komplexe.

Im 2,2'-Spirobiindan (18) sind die beiden aromatischen Ringe ca. 6 Å voneinander entfernt; trotzdem ist eine hypsochrome Verschiebung der λ_{\max} -Werte der TCNÄ-Komplexe der substituierten Verbindungen im Vergleich zum TCNÄ-Komplex des Spiran-Kohlenwasserstoffes (18 → 20: 35 nm, 18 → 19: 35 nm) zu beobachten. Diese Verschiebungen sind größer als beim [2.2]Metacyclophan-System (1 → 2: 17 nm, 1 → 4: 15 nm); weil im Spiran 18 eine Π - Π -Wechselwirkung nicht möglich ist, legt dies den Schluss nahe, daß diese Wellenlängenverschiebungen eine Folge von Feld- und Induktionseffekten sind. Eine Beeinflussung des Reaktionsverhaltens eines Substituenten durch einen anderen (ca 7 Å davon entfernten) beobachtet man auch bei den 1,4-substituierten Bicyclo [2.2.2] octanen,²² mit deren Hilfe die σ_r -Werte ja bestimmt wurden. Die beobachtete Abhängigkeit des ΔE_r - von den σ_r -Werten der Substituenten in den [2.2]Metacyclophan-TCNÄ-Komplexen beweist also nichts, als daß 1 ein System darstellt, für das eine lineare freie Enthalpiebeziehung (die Induktions- bzw. Feldeffekte beinhaltet) gültig ist, und läßt keinen Schluß auf irgendwie geartete Π - Π -Wechselwirkungen zwischen den beiden Benzolringen zu.

Es zeigt sich demnach, daß die Lage des λ_{\max} der TCNÄ-Aromat-Komplexe in beträchtlichem Maße von Induktions- und Feldeffekten beeinflusst wird. Diese Sensibilität der TCNÄ-Komplexe gegenüber den genannten Effekten geht soweit, daß die Biskomplexierung von 1 und 18 mit TCNÄ bei Anwesenheit eines (schwach) gebundenen TCNÄ-Moleküls ausbleibt (siehe Abb. 2).

Der vorangegangenen Argumentation wurde zugrundegelegt, daß TCNÄ in den substituierten Verbindungen 2, 3, 4, 5, 19 und 20 mit demjenigen Benzolring komplexiert, der die größte Elektronendichte (" Π -Basizität", "Charge-Transfer"!)" besitzt. Das ist also, da die genannten Verbindungen an einem Benzolring einen desaktivierenden Substituenten tragen, im unsubstituierten Ring.

Dewar und Thompson haben jedoch bereits früher¹⁰ anhand der TCNÄ-Komplexe verschiedener aromatischer Kohlenwasserstoffe gezeigt, daß für die Bindungsfestigkeit in TCNÄ-Aromat-komplexen hauptsächlich Multipol-, induzierte Multipol- und Dispersionskräfte (und nicht etwa die Charge-Transfer-Energien) verantwortlich sind. Dies* würde aber die Komplexierung der Verbindungen 2, 3, 4, 5, 19 und 20 durch TCNÄ im substituierten polareren, aber elektronenärmeren

Ring ermöglichen (und nicht etwa, wie oben angenommen, im unsubstituierten elektronenreicheren). Auch damit könnte die Verschiebung des λ_{\max} der TCNÄ-Komplexe der substituierten gegenüber den unsubstituierten Kohlenwasserstoffen erklärt werden.

Ob die Komplexierung der Verbindungen 2, 3, 4, 5, 19 und 20 durch TCNÄ im substituierten oder unsubstituierten Ring erfolgt, kann aus unseren Experimenten nicht abgeleitet werden und ist auch nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Aus dem Job-Diagramm des TCNÄ-Komplexes von 2 (Abb. 2) geht einzig und allein hervor, daß ein Monokomplex gebildet wird, aber nicht an welchem Benzolring diese Komplexierung erfolgt.

Es ist evident, daß auch auf der Basis dieser Argumentation Π - Π -Wechselwirkungen in Systemen mit zwei Benzolringen mit Hilfe der TCNÄ-Methode nicht zugänglich sein können.

Wesentlich schlüssiger sind die Ergebnisse der untersuchten Chromtricarbonylkomplexe (6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 und 14). Bei der Äquilibrierung der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe von 1 bzw. 18 (siehe Tab. 4) erhält man für den Quotienten der ersten und zweiten Dissoziationskonstanten $K_1/K_2 = 9 \pm 1.9$ bzw. 8 ± 1.5 —innerhalb der Fehlergrenzen gleiche Werte. Die Abweichung vom erwarteten (rein entropisch bedingten) Wert von 4.0 wird wohl auf der leichteren "Erstdissoziation" infolge einer Dipol-Dipol Abstoßung in den Bis-Komplexen beruhen.

Im analogen Fall der Dissoziation von aliphatischen Dicarbonsäuren²³ wird ja der statistische Wert von 4 ebenfalls kaum erreicht. (Pimelinsäure $K_1/K_2 = 8.7$). Die Feldeffekte sind jedoch bei der Dissoziation der Dicarbonsäuren zweifellos von größerem Einfluß. Im Fall der Dicarbonsäuren wird die Zweitdissoziation durch das elektrostatische Feld der freien Ladung des Monoanions erschwert (Monoanion \rightleftharpoons Dianion + H^+), bei den Chromcarbonylkomplexen die Erstdissoziation durch Dipol-Dipol Abstoßung ($\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Dipol) erleichtert. Beide Einflüsse vergrößern das Verhältnis K_1/K_2 .

Trotz Variation von Parametern (Temperatur, Zeit, Lösungsmittel und Zusatz von $\text{Cr}(\text{CO})_3$) konnten wir bei der Äquilibrierung des [2.2]Paracyclophan-mono-chromtricarbonyl-komplexes (12) keine nachweisbaren Mengen (< 1%) an Bis-Komplex erhalten. Somit ist der Quotient $K_1/K_2 > 10,000$ (siehe Tab. 4). Dieses Ergebnis bestätigt die Tatsache, daß im [2.2]Paracyclophan-System starke interelektronische Wechselwirkungen zwischen den beiden aromatischen Ringen bestehen.^{16,17}

Das aus den Äquilibrierungsexperimenten erhaltene Ergebnis, daß die beiden aromatischen Ringe in 1 voneinander weitgehend unabhängig sind, wird durch die IR-spektroskopischen Untersuchungen an den Chromtricarbonylkomplexen 6, 7, 8, 9, 10 und 11 erhärtet (siehe Tab. 5): Die $\text{C}\equiv\text{O}$ Fre-

*Herrn Prof. H. A. Staab, Heidelberg, sind wir für diesen Hinweis und für die kritische Durchsicht des Manuskriptes zu größtem Dank verpflichtet.

†Das Dipolmoment von Benzol-Chromtricarbonyl ("Benchrotren") beträgt 5.00 D.¹⁹

quenzen des Mono- und Bis-Komplexes (6 bzw. 8) sowie des Esters 7 sind innerhalb der Meßgenauigkeit identisch. Zum Vergleich haben wir auch die IR-Spektren der Spiran- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe 9 und 10 und von Indan- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (11) aufgenommen. Auch hier sind die $\text{C}\equiv\text{O}$ -Frequenzen gleich. Beim 2,2'-Spiro-biindan-chromtricarbonyl (9) sowie im [2.2]Metacyclophan-chromtricarbonyl (6) ändern sich die CO-Frequenzen im Vergleich zu den entsprechenden Bis-Komplexen (10) und (8) trotz der extrem starken elektronenabziehenden Wirkung des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -„Substituenten“ nicht. Hingegen bewirkt die schwach elektronenanziehende Carboxymethylgruppe im [2.2]Paracyclophan-4-carbonsäuremethylester-(B)-chromtricarbonyl (13) eine hypsochrome Verschiebung der CO-Frequenzen um 2 bzw. 4 cm^{-1} . Dies ist ein weiterer Hinweis für die Nichtexistenz interelektronischer Wechselwirkungen im [2.2]Metacyclophan (1) und deren Auftreten im [2.2]Paracyclophan.

Ausblick

Mit Hilfe der Äquilibrierung und der IR-spektroskopischen Untersuchung von Chromtricarbonyl-Komplexen ist die Möglichkeit gegeben, transanulare Π - Π -Wechselwirkungen in Systemen mit zwei aromatischen Ringen zu erkennen und nachzuweisen.

Die TCNÄ-Methode hingegen erscheint unter diesem Gesichtspunkt nicht aussagekräftig; daraus

gezogene Schlüsse auf Π - Π -Wechselwirkungen (vgl. z.B.^{4,5})—auch in Systemen mit nur einem aromatischen Ring (z.B. die [n]Cyclophan-diene²⁴)—sind zweifelhaft.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte (Fp) wurden am Kofler Mikroskop (Thermometerablesung) ermittelt und sind unkorrigiert. Alle Reaktionen wurden unter N_2 ausgeführt. Die Reinigung und Trennung der Produkte erfolgte durch präparative Schichtchromatographie (DC) an Kieselgel HF₂₅₄ (Merck). Zur Charakterisierung der dargestellten Verbindungen wurden folgende Geräte verwendet: Cary, Mod. 15 (UV), Spektrophotometer Perkin-Elmer 237 und 225 (IR), Varian A 60 (NMR, TMS als innerer Standard), Varian-MAT CH 7 (MS), Varian 1400 (GLC, mit FID). Die für die spektroskopischen Untersuchungen (UV, IR) verwendeten Lösungsmittel (Cyclohexan, CH_2Cl_2 , CS_2) waren käufliche Produkte („UVASOL“-Merck).

Darstellung der Chromcarbonyle 6, 8, 9, 10, 11, 13 und 14. 0.1–1 mMol der unkomplexierten Verbindungen wurden in 1–5 ml Diglyme mit 1–5 mMol $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 2–4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Entfernen des Lösungsmittels im Vak. und präparative DC (Benzol/Cyclohexan 2:1) lieferte die entsprechenden Metallocenderivate (siehe Tab. 6).

1,1'-Dioxo-2,2'-Spirobiindan (15). Aus 5.0 g (71.6 mMol) Dibenzylmalonsäure wurde das Säurechlorid wie bei²⁵ beschrieben dargestellt und in einem Kugelrohr mit 250 mg AlCl_3 und 15 mg FeCl_3 versetzt; hierauf wurde bei 10 mm Hg langsam unter beständigem Schwenken auf 250° erhitzt. Das in der Vorlage teilweise erstarrende Pro-

Tabelle 6. Darstellung und Eigenschaften der Chromtricarbonyl-Komplexe (IR siehe Tab. 5)

Name ^a	Nr.	erhalten aus	Reaktionszeit (Std.)	Ausbeute (% d.Th.)	Fp. (°C)	Bruttoformel	Molgewicht ber.	Molgewicht gef. (MS)
[2.2]Metacyclophan-anti-chromtricarbonyl	6	1	3	40	165 ^b	$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{CrO}_3$	344·32	344
[2.2]Metacyclophan-bis-anti-chromtricarbonyl	8	1	3	5	195 ^b	$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{Cr}_2\text{O}_6$	480·34	480
2,2'-Spirobiindan-chromtricarbonyl	9	18	3	50	180 ^b	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{CrO}_3$	356·33	356
2,2'-Spirobiindan-bis-chromtricarbonyl	10	18	3	13	240 ^b	$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{Cr}_2\text{O}_6$	492·35	492
Indan-chromtricarbonyl	11	Indan	2	70	82–83	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{CrO}_3$	254·20	254
[2.2]Paracyclophan-4-carboxymethyl-(B)-anti-chromtricarbonyl	13 ^c	4-Carboxymethyl-[2.2]Paracyclophan	1	40	145	$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{CrO}_3$	402·36	402
[2.2]Paracyclophan-4-carboxymethyl-(A)-anti-chromtricarbonyl	14 ^c	— —	1	20	125	$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{CrO}_3$	402·36	402

^aZur Nomenklatur vgl. 1

^bSchmilzt unter Zersetzung.

^cZuordnung IR-spektroskopisch, siehe Tab. 5, vgl. 10

dukt haben wir aus Benzol umkristallisiert: 1.5 g 15 (35% d.Th.), Fp 174°³⁵ IR (CHCl₃): 1715, 1700 cm⁻¹ (C=O), NMR-Spektrum (CDCl₃): δ = um 7.5 (m; 8H, arom. Protonen), 3.68 und 3.15 ppm (ABq, J = 17 Hz; 4H, Protonen an C₃ und C₃').

Monopropylthioaketal des 1,1'-Dioxo-2,2'-Spirobiindan (16). Eine Mischung von 200 mg (0.8 mMol) 15, 5 ml Eisessig, 1 ml Propandithiol und 1 ml BF₃·Et₂O wurde bei 20° gerührt, wobei nach 10 Min. Lösung erfolgte. Nach 12 Stdn. bei Raumtemp. wurde vom ausgefallenen Monothioaketal abfiltriert, mit wenig Methanol gewaschen und getrocknet: 160 mg 16. Die Mutterlauge wurde mit CH₂Cl₂ und wässr. KOH versetzt, mehrmals ausgeschüttelt, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vak. verdampft: 80 mg 16; Gesamtsaubeute 240 mg (86% d.Th.); Fp. 174° (aus Benzol-Cyclohexan); IR (CHCl₃): 1710 cm⁻¹ (C=O). C₂₀H₁₈OS₂ (338.47) Ber: S, 18.93, Gef: S, 19.04%; NMR-Spektrum (CDCl₃): δ = 7.1 bis 8 (m; 8H, arom. Protonen) 4.00 und 3.07 (ABq, J = 17 Hz; 2H, Protonen an C₃), 3.61 und 2.80 (ABq, J = 15 Hz; 2H, Protonen an C₃'), 2.1 bis 2.9 (m; 4H), 1.95 ppm (m, 2H).

1-Oxo-2,2'-Spirobiindan (17). 109 mg (0.3 mMol) 16 wurden mit ca 1 g Raney-Nickel (Aktivitätsstufe T₁)³⁶ in Tetrahydrofuran durch 3-städ. Kochen entschwefelt. Nach DC-Reinigung (Benzol-Cyclohexan 1:1) erhielt man 63 mg (91% d.Th.) 17 vom Fp. 60–64°; IR (CCl₄): 1710 cm⁻¹ (C=O). C₁₇H₁₄O (234.30) Ber: C, 87.14, H, 6.02; Gef: C, 87.02, H, 6.10%; MS (m/e): 234 (100), 233 (31), 219 (27), 217 (34), 216 (25), 215 (25), 206 (6), 202 (20), 128 (19), 119 (18), 118 (32), 116 (18), 115 (44); NMR-Spektrum (CDCl₃): δ = 8.0–7.3 (m; 4H, Protonen an C₄, C₅, C₆, C₇), 7.2 (s; 4H, Protonen an C₄, C₅, C₆, C₇'), 3.53 und 2.85 (ABq, J = 15 Hz; 4H, Protonen an C₁' und C₂'), 3.2 ppm (s; 2H, Protonen an C₃).

2,2'-Spirobiindan (18). Die Reduktion von 17 zu 18 erfolgte nach Clemmensen (HCl–H₂O–Toluol, 1:1:1). Aus 117 mg (0.5 mMol) 17 erhielt man 106 mg (95% d.Th.) vom Fp. 63° (aus Äthanol); das Produkt war laut GLC (50' × 0.04" S.C.O.T. SE 30, T = 200°C isotherm, 3 ml N₂/min, Teilung 1:10) einheitlich. C₁₇H₁₆ (220.30); MS (m/e): 220 (60), 203 (6), 129 (16), 128 (13), 116 (9), 115 (13), 106 (9), 105 (89), 104 (100); NMR-Spektrum (CDCl₃): δ = 7.2 (s; 8H, arom. Protonen) 3.0 ppm (s; 8H, benzyl. Protonen).

5-Acetyl-2,2'-spirobiindan (19). 100 mg (0.45 mMol) 18 wurden in 2 ml CH₂Cl₂ bei 0° nacheinander mit 36 mg (0.45 mMol) Acetylchlorid und 100 mg (0.75 mMol) AlCl₃ versetzt. Nach 15 Stdn. bei 0° wurde wie üblich aufgearbeitet und das Rohprodukt durch DC (Benzol) gereinigt: 25 mg (20% d.Th.) 19 vom Fp. 89–92°, IR (CCl₄): 1690 cm⁻¹ (C=O) C₁₈H₁₆O (262.35) Ber: C, 86.95; H, 6.91; Gef: C, 86.73; H, 7.00; MS (m/e): 262 (100), 247 (69), 219 (10), 215 (10), 203 (10), 202 (16), 147 (35), 146 (35), 115 (48); NMR-Spektrum (CDCl₃): δ = um 7.85 (m; 2H, arom. Protonen an C₄ und C₆), um 7.25 (m; 5H, arom. Protonen an C₇, C₄, C₅, C₆, C₇'), 3.05 (m; 8H, Protonen an C₁, C₁', C₃, C₃'), 2.6 ppm (s; 3H, CH₃CO).

2,2'-Spirobiindan-5-carbonsäure (20). Eine Lösung von 15 mg (0.057 mMol) 19 in 1 ml Dioxan haben wir mit 1.5 ml einer alkalischen NaOBr-Lösung versetzt, nach 2 Stdn. bei 20° etwas Na₂S₂O₅ zugeben, die alkalische Lösung mit Äther extrahiert, die wässr. Phase mit verd. H₃PO₄ angesäuert und gleichfalls mit Äther extrahiert. Trocknen über Na₂SO₄ und Verdampfen im Vak. lieferte 8 mg (53% d.Th.) Säure vom Fp. 180° (Zers.). IR (CHCl₃): 3610 (OH) und 1680 cm⁻¹ (C=O). C₁₈H₁₆O₂ (264.33)

Ber: C, 81.80; H, 6.10; Gef: C, 81.73; H, 6.10; MS (m/e): 264 (100), 219 (8), 215 (11), 203 (11), 202 (13), 173 (11), 149 (60), 148 (60).

UV-Spektroskopische Untersuchungen der TCNÄ-Komplexe (siehe Tab. 1–3). TCNÄ wurde unmittelbar vor seiner Verwendung 3 × sublimiert (120°/15 mm Hg). Zur Messung des λ_{max} der Komplexe wurden TCNÄ und die betreffende Verbindung in Molverhältnissen 1:10 und 10:1 in CH₂Cl₂ gelöst (0.02–0.015 m) und das UV-Spektrum der Lösungen von 750 bis 300 nm in einer 1 cm Küvette bei 20° gemessen. Die Absorptionsmaxima der Komplexe zeigten sich sowohl vom Verhältnis TCNÄ-Aromat sowie (innerhalb von 30 min) auch von der Zeit unabhängig. Die Genauigkeit der ermittelten λ_{max}-Werte beträgt ± 3 nm (siehe Tab. 1–3).

Die Ermittlung der Job-Diagramme (siehe Abb. 2) wurde wie folgt ausgeführt: 0.016 m CH₂Cl₂-Lösungen vom betreffenden Aromaten und von TCNÄ wurden in verschiedenen Verhältnissen gemischt und die Extinktionen (E) beim λ_{max} der Mischungen bestimmt.

Äquilibrierung der Cr(CO)₃-Komplexe (siehe Tab. 4). Zur Äquilibrierung der Verbindungen 6, 9, und 12 bzw. der Verbindungspare 1 + 8 und 10 + 18 haben wir die Komponenten (3–10 mg) mit 0.1 ml Diglyme versetzt, in einer 1 ml Ampulle unter Luftausschluß (Hochvakuum) eingeschmolzen und in einem Muffelofen (413 ± 5°K) bis zur Einstellung der Gleichgewichte (5–24 Stdn.) erhitzt. Hierauf wurde das Lösungsmittel im Vak. entfernt, und die Molverhältnisse der Produkte spektroskopisch ermittelt. Die Genauigkeit der ermittelten K-Werte (Mittel aus 3 Messungen, siehe Tab. 4) beträgt ± 15%.

IR-Spektren der Cr(CO)₃-Komplexe (siehe Tab. 5). Die IR-Spektren wurden in Cyclohexan (6, 7, 8) bzw. CS₂ (10, 11, 12, 13, 14) in einer 0.5 mm Küvette aufgenommen. Die Genauigkeit der bestimmten CO-Frequenzen (siehe Tab. 5) beträgt ± 0.5 cm⁻¹.

Dank – Herrn Prof. Dr. K. Schlögl danken wir für die Ermöglichung und großzügige Förderung dieser Untersuchungen. Herrn Doz. Dr. H. Falk sind wir für viele wertvolle Hinweise und ergebnisreiche Diskussionen dankbar. Für die sorgfältige Aufnahme der IR-Spektren der Chromtricarbonyl-Komplexe sind wir Herrn Prof. Dr. J. Derkosch sehr verbunden. Weiters haben wir Frl. H. Martinek, Herrn Dr. A. Nikiforov und Herrn H. Bieler für die Aufnahme der NMR- bzw. Massenspektren zu danken. Nicht zuletzt gilt unser Dank Herrn Prof. Dr. U. Schmidt und der Stiftung "Volkswagenwerk" für die Ermöglichung der UV-Messungen (Cary-Mod. 15).

LITERATUR

- ¹B. Kainradl, E. Langer, H. Lehner und K. Schlögl, *Liebigs Ann. im Druck*.
- ²C. J. Brown, *J. Chem. Soc.* 3278 (1953).
- ³N. L. Allinger, M. A. DaRooge und R. B. Hermann, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 1974 (1961).
- ⁴D. J. Cram, R. C. Helgeson, D. Lock und L. A. Singer, *Ibid.* 88, 1324 (1966).
- ⁵R. Flammang, H. P. Figeys und R. H. Martin, *Tetrahedron* 24, 1171 (1968).
- ⁶F. Vögtle und P. Neumann, *Angew. Chem.* 84, 75 (1972).
- ⁷K. Burri und W. Jenny, *Helv. Chim. Acta* 50, 1978 (1967).
- ⁸D. J. Cram und D. I. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 5721 (1960).

- ⁹H. Leuchs und L. Lock, *Ber. Dtsch Chem. Ges.* **48**, 1432 (1915).
- ¹⁰M. J. S. Dewar und C. C. Thompson, *Tetrahedron, Suppl.* **7**, 97 (1966).
- ¹¹R. E. Merrifield und W. D. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2778 (1958).
- ¹²D. J. Cram und R. H. Bauer, *Ibid.* **81**, 5971 (1959).
- ¹³L. A. Singer und D. J. Cram, *Ibid.* **85**, 1080 (1963).
- ¹⁴M. Sheehan und D. J. Cram, *Ibid.* **91**, 3553 (1969).
- ¹⁵D. J. Cram und J. M. Cram, *Acc. Chem. Res.* **4**, 204 (1971).
- ¹⁶M. J. Nugent und O. E. Weigang, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4556 (1969); O. E. Weigang und M. J. Nugent, *Ibid.* **91**, 4555 (1969); H. Falk, P. Reich-Rohrwig und K. Schlögl, *Tetrahedron* **26**, 511 (1970).
- ¹⁷H. J. Reich und D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3505 (1969).
- ¹⁸J. Bernstein und K. N. Trueblood, *Acta Cryst. B.* **27**, 2078 (1971).
- ¹⁹R. D. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **93**, 165 (1960).
- ²⁰R. B. Taft und I. C. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2436 (1958).
- ²¹P. Job, *Ann. Chim.* **10**, 113 (1928).
- ²²J. D. Roberts und W. T. Moreland, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2167 (1953).
- ²³E. Q. Adams, *Ibid.* **38**, 1503 (1916); R. Wegscheider, *Monatsh. Chem.* **16**, 153 (1895), *Ibid.* **23**, 599 (1902).
- ²⁴T. Matsuoka, Y. Sakata und S. Misumi, *Tetrahedron Letters* 2549 (1970).
- ²⁵H. Leuchs und D. Radulescu, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **45**, 189 (1912).
- ²⁶X. A. Domiguez, I. C. Lopez und R. Franco, *J. Org. Chem.* **26**, 1625 (1961).