

- [2] a) R. Appel, M. Halstenberg, J. Organomet. Chem. 99, C25 (1975);
b) R. Appel, M. Montenarh, Z. Naturforsch. B 30, 847 (1975).
[3] Zur vergleichbaren Darstellung von Bis(trimethylsilyl)carbodiimid aus Halogencyan und Silylderivaten des Ammoniaks siehe I. Hundek, Angew. Chem. 77, 729 (1965); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 4, 704 (1965).
[4] L. Birkofer, A. Ritter, P. Richter, Tetrahedron Lett. 1962, 195.
[5] U. Wannagat, H. Niederprüm, Chem. Ber. 94, 1540 (1961).
[6] Zum Vergleich zeigt der Carbodiimid-Kohlenstoff analoger Vertreter dieser Substanzklasse folgende Verschiebungswerte: $\text{Me}_3\text{Si}-\text{NCN}-\text{SiMe}_3$ -124.5, $t\text{Bu}-\text{NCN}-\text{Ph}$ -136.1, $\text{Ph}-\text{NCN}-\text{Ph}$ -135.1 ppm (in CDCl_3 rel. TMS int.).
[7] ^{13}C -NMR-Messungen an authentischen Substanzproben ergaben für den Cyanamid-Kohlenstoff folgende Verschiebungswerte: $\text{PhNH}-\text{CN}$ -112.5, $\text{Et}_3\text{N}-\text{CN}$ -117.3, $\text{Ph}_2\text{N}-\text{CN}$ -112.4 ppm.
[8] Übersicht: F. Kurzer, K. Douraghi-Zadeh, Chem. Rev. 67, 107 (1967); vgl. auch N. Wiberg, G. Hübner, Z. Naturforsch. B 31, 1317 (1976).

Ein neuer Typ helikaler Kohlenwasserstoffe – eine neuartige C—C-Knüpfung durch Sulfonpyrolyse^[**]

Von Fritz Vögtle, Manfred Atzmüller, Winfried Wehner und Joachim Grütze^[*]

Außer einigen $[n]$ Helicenen^[1] sind bisher nur wenige Moleküle mit helikaler Struktur bekannt^[2]. Beim Entwurf eines neuen Typs von Schraubenmolekülen gingen wir gedanklich

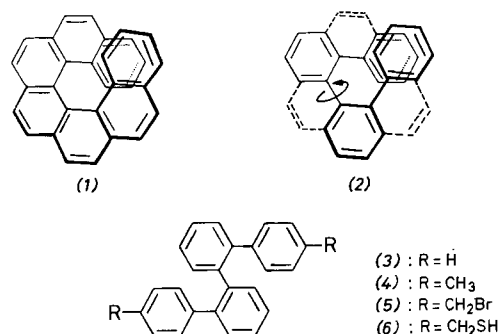


Tabelle 1. Synthetisierte (4,4'')-o-Quaterphenylophane (7).

Verb. [a]	Brücke B in (7)	Fp [°C]	¹ H-NMR [b]
(7a)	—CH ₂ —S—CH ₂ —	—	—
(7b)	—CH ₂ —S—(CH ₂) ₂ —S—CH ₂ —	268–270	3.71 (s)
(7c)	—CH ₂ —S—(CH ₂) ₃ —S—CH ₂ —	212–214	3.62 (s)
(7d)	—CH ₂ —S—(CH ₂) ₄ —S—CH ₂ —	233–235	3.60 (s)
(7e)	—CH ₂ —S—(CH ₂) ₅ —S—CH ₂ —	169–170	3.36 (s)
(7f)	—CH ₂ —S—CH(C ₆ H ₅)—S—CH ₂ —	230–231	{ 3.85 (d, J = 6 Hz) 3.19 (d, J = 4 Hz)
(7g)	—CH ₂ —S—CH ₂ —(m-C ₆ H ₄)—CH ₂ —S—CH ₂ —	180–182	{ 3.52; 3.80 (q, J = 15 Hz) 3.63; 4.03 (q, J = 16 Hz)
(7h)	—CH ₂ —S—CH ₂ —[5-(H ₃ CO ₂ C)-1,3-C ₆ H ₃]-CH ₂ —S—CH ₂ —	184–185	{ 3.33; 3.73 (q, J = 15 Hz) 3.95; 3.64 (q, J = 15 Hz)
(7i) [8]	—CH ₂ —S—CH ₂ —[5-(HO ₂ C)-1,3-C ₆ H ₃]-CH ₂ —S—CH ₂ —	271–272	{ 3.39; 3.80 (q, J = 15 Hz) 3.70; 3.95 (q, J = 14 Hz)
(7k)	—CH ₂ —SO ₂ —(CH ₂) ₂ —SO ₂ —CH ₂ —	> 350 (Zers.)	[c]
(7l)	—CH ₂ —SO ₂ —(CH ₂) ₄ —SO ₂ —CH ₂ —	> 360	[c]
(7m)	—CH ₂ —SO ₂ —CH ₂ —(m-C ₆ H ₄)—CH ₂ —SO ₂ —CH ₂ —	> 360	[c]
(7n)	—CH ₂ —SO ₂ —CH ₂ —[5-(H ₃ CO ₂ C)-1,3-C ₆ H ₃]-CH ₂ —SO ₂ —CH ₂ —	> 195 (Zers.)	{ 3.80; 4.11 (q, J = 15 Hz) 4.07 (s)
(7o)	—(CH ₂) ₂ —	185–186	3.22; 2.50 (AA'BB')
(7p)	—(CH ₂) ₆ —	220–222	2.18–2.93 (m)
(7q)	—CH ₂ —CH ₂ —[5-(H ₃ CO ₂ C)-1,3-C ₆ H ₃]-CH ₂ —CH ₂ —	223–225	2.47–3.29 (m)

[a] Die Strukturen aller angegebenen Verbindungen sind durch Elementaranalysen, Massenspektren und NMR-Spektren gesichert.

[b] Benzyl-H; δ -Werte [ppm], in CDCl_3 .

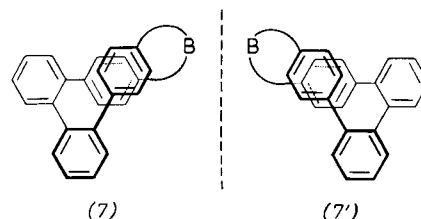
[c] Schwerlöslich.

[*] Prof. Dr. F. Vögtle ^[*], Dipl.-Chem. M. Atzmüller, Dipl.-Chem. W. Wehner, Dr. J. Grütze
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Max-Planck-Straße 1, D-5300 Bonn

[*] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

vom Heptahelicen-Gerüst (1) aus: Entfernt man formal die in (2) gestrichelt gekennzeichneten Etheno-Brücken, so ergibt sich das Kohlenstoffskelett des o-Quaterphenyls (3), dessen konformative Beweglichkeit durch eine Brücke zwischen den endständigen Phenylkernen unterbunden werden kann; es resultiert eine durch Verklammerung an den Enden fixierte Helix (7)^[3], die die Eigenschaften der Helicene (Helikalität^[4]) und der Cyclophane (transannuläre sterische und elektronische Wechselwirkungen^[5]) in sich vereinen sollte.



Ausgehend von der durch Bromierung des 4,4''-Dimethyl-o-quaterphenyls (4) mit N-Bromsuccinimid erhaltenen Bis(brommethyl)-Verbindung (5) und dem Dithiol (6) gelang es uns erstmals, Vertreter des neuen Strukturtyps (7) zu synthetisieren.

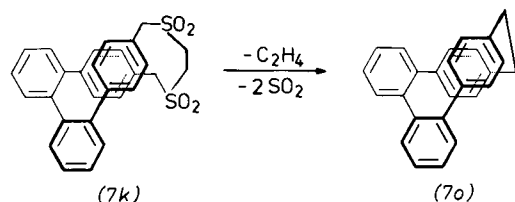
Da (7a) durch Umsetzung von (5) mit Na_2S unter Verdünnungsbedingungen nicht isoliert werden konnte (man erhält geringe Mengen des dimeren Produkts^[6]), wurden zur Verklammerung längere Brücken gewählt: (7b) bis (7i), siehe Tabelle 1. Doppelte Schwefelextrusion aus (7l) und (7n) nach der Sulfonpyrolyse-Methode^[7] führt unter Ringverengung zu den gewünschten Kohlenwasserstoffen (7p) bzw. (7q) mit engerer Klammer.

Die Pyrolyse des ethano-verbrückten Disulfons (7k) verläuft zwar gleichfalls glatt, jedoch nicht nach dem bisher bekannten Muster, nach dem ein Cyclo (7) mit $(\text{CH}_2)_4$ -Brücke zu erwarten war: Anders als beim analog verbrückten ortho-

Terphenylsystem^[7] wird die Ethanobrücke von (7k) zusammen mit dem SO_2 abgespalten, so daß (7o) mit einer um vier Brückenglieder verkürzten Klammer resultiert.

Die konformative Stabilität der Helixstruktur (7) hängt von der Länge der Brücke B ab. Das ^1H -NMR-Spektrum des o-Quaterphenylophans (7o) mit der kürzesten Brücke liefert

einen besonders augenfälligen Beweis für die Fixierung des vielgliedrigen Rings: Bei Raumtemperatur beobachtet man ein AA'BB'-Muster für die CH₂-Gruppen sowie bei auffallend hoher Feldstärke ein AB-System für die im Anisotropiebereich des gegenüberliegenden Benzolrings befindlichen *p*-Phenylprotonen ($\delta_A = 5.84$, $\delta_B = 6.60$ ppm)^[9]. Auch das Sulfid (7b) mit



längerer Brücke zeigt deutliche Anhaltspunkte für eine Schraubenstruktur: das AA'BB'-System der (CH₂)₂-Protonen bleibt bis über +200°C erhalten; die freie Aktivierungsenthalpie ΔG_c^\ddagger für die Umwandlung der *P*- und *M*-Helices ineinander ist ≥ 104 kJ/mol (≥ 24.8 kcal/mol). Versteifung der Klammer durch *meta*-Phenyleneinheiten hat neben der Vergrößerung der „Ganghöhe“ gleichfalls eine konformative Fixierung der Helix zur Folge: Für (7g) und (7h) findet man ΔG_c^\ddagger -Werte derselben Größenordnung^[8], die für Enantiomerentrennungen ausreichen sollten.

Umso überraschender ist der Befund, daß gerade der Vertreter mit der kürzesten Brücke, (7o), schon bei beträchtlich tieferen Temperaturen konformative Beweglichkeit zeigt: Sowohl für die CH₂- als auch die *p*-Phenylprotonen beobachtet man bereits um 50°C Verbreiterung und bei 115°C Koaleszenz zu einem scharfen Singulett bzw. zu einem AB-System. Für ΔG_c^\ddagger ergibt sich der auch im Vergleich mit dem stereotopisch ähnlichen [4.3]Paracyclophan ($\Delta G = 140.2$ kJ/mol; 33.5 kcal/mol)^[10] sehr niedrige Wert 79.3 kJ/mol (18.9 kcal/mol). Zur Deutung nehmen wir aufgrund von Molekülmodell-Betrachtungen und im Einklang mit neuen Ergebnissen am 1,8-Diarylnaphthalin-System^[10] an, daß sich die Bindungswinkel am Biphenylsystem in (7o) wegen der scherentartig verschobenen Anordnung und der gegenseitigen Abstoßung der aufeinandergepreßten *p*-Phenylringe aufweiten, so daß die Rotation um die mittlere C—C-Bindung des 2,2'-substituierten Biphenylsystems erleichtert wird.

In den Cyclen mit längeren Brücken haben die *p*-Phenylringe mehr Spielraum; die Bindungswinkel am Biphenylsystem sollten daher im Grundzustand nicht aufgeweitet sein; die Rotationsschwelle ist dann vergleichsweise hoch.

Erwartungsgemäß wirkt sich die Verklammerung des *o*-Quaterphenyl-Systems auch im UV-Spektrum deutlich aus: Beim Übergang vom offenkettigen System (4) (Schultern bei $\lambda = 233$ und 252 nm) zur verklammerten Verbindung (7o) ($\lambda_{\max} = 255.5$ nm) verschiebt sich das längstwellige Absorptionsmaximum um 3.5 nm bathochrom.

Eingegangen am 2. Februar 1977 [Z 665]

CAS-Registry-Nummern:

(4): 61846-70-6 / (5): 61846-71-7 / (6): 61846-72-8 / (7a): 61846-73-9 / (7b): 61846-74-0 / (7c): 61846-75-1 / (7d): 61846-76-2 / (7e): 61846-77-3 / (7f): 61846-78-4 / (7g): 61846-79-5 / (7h): 61846-80-8 / (7i): 61900-04-7 / (7k): 61846-81-9 / (7l): 61846-82-0 / (7m): 61846-83-1 / (7n): 61846-84-2 / (7o): 61846-85-3 / (7p): 61846-86-4 / (7q): 61846-87-5.

- [1] Übersichten: R. H. Martin, Angew. Chem. 86, 727 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 649 (1974); H. Wynberg, Acc. Chem. Res. 4, 65 (1971).
[2] Übersicht: K. Mislow, D. Gust, P. Finocchiaro, R. J. Boettcher, Top. Curr. Chem. 47, 1 (1974); F. Vögtle, G. Hohner, Angew. Chem. 87, 522 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 497 (1975); vgl. auch H. A. Staab, E. Wehinger, Angew. Chem. 80, 240 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 225 (1968).

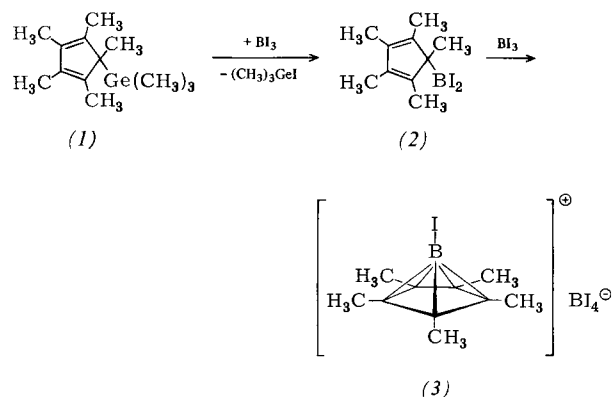
- [3] Dagegen sind intramolekular „Kopf-Schwanz“-verklammerte Helicene bisher nicht bekannt.
[4] Zur Verwendung des Helixmodells vgl. R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, Angew. Chem. 78, 413 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 385 (1966).
[5] Übersichten: F. Vögtle, P. Neumann, Angew. Chem. 84, 75 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 73 (1972); Chimia 26, 64 (1972); Top. Curr. Chem. 48, 67 (1974).
[6] (7a) ist neben dem Dimer massenspektrometrisch nachweisbar.
[7] F. Vögtle, J. Grütze, Angew. Chem. 87, 543 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 559 (1975); J. Grütze, F. Vögtle, Chem. Ber. 110 (1977), im Druck.
[8] Versuche zur Spaltung des Racemats der zu diesem Zweck synthetisierten Carbonsäure (7i) mit (–)- α -Phenylethylamin und mit Brucin führten noch nicht zum Ziel.
[9] Das zweite AB-System der *p*-Phenylprotonen liegt im üblichen Aromatenbereich.
[10] R. L. Clough, J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977), im Druck. Wir danken Prof. Roberts für die Mitteilung dieser Ergebnisse vor der Veröffentlichung.

Ein neuer *nido*-Carbaboran-Typ durch η^1 - η^5 -Umlagerung von Pentamethylcyclopentadienylboranen^[**]

Von Peter Jutzi und Arnulf Seufert^[*]

Aus den hypothetischen Hydroborat-Ionen $B_nH_n^{4-}$ lassen sich durch formalen Ersatz von BH^- durch isoelektronische CH-Einheiten entsprechende *nido*-Carbaboran-Systeme ableiten^[1]. Wir berichten hier über die erstmalige Synthese von Derivaten des $C_5BH_6^+$ -Ions mit pentagonal-pyramidaler Struktur.

Bei der Umsetzung von Pentamethylcyclopentadienyl-trimethylgerman (1)^[2] mit zwei Äquivalenten Bortriiodid entsteht unter Trimethyliodgerman-Abspaltung das Salz (3) mit *nido*-Carbaboran-Struktur im Kation. Das intermediär gebildete Pentamethylcyclopentadienyl-diiodboran (2) kann nicht isoliert, jedoch NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden^[3].



Verbindung (3) erweist sich als wenig luftempfindlich und ist in polaren aprotischen Solventien wie Methylchlorid und Acetonitril gut löslich. Ihre Konstitution und Struktur sind durch analytische und spektroskopische Daten gesichert.

¹H-NMR (in CH₂Cl₂): $\delta_{CH_3} = 2.32$ ppm (Quartett, $^3J_{HB} = 2.2$ Hz). ¹¹B-NMR (in CH₂Cl₂ rel. BF₃·OEt₂): $\delta(CH_3)_5C_5BI^+ = 50.8$ ppm (8 von 16 theoretisch zu erwartenden Linien, $J = 2.2$ Hz); $\delta BI_4^- = 127.6$ ppm. ¹³C-NMR (in CH₂Cl₂/C₂D₂Br₄; {¹H}): $\delta_{CH_3} = -10.11$, $\delta_{C-Ring} = 115.2$ ppm. Massenspektrum: $m/e = 273$ C₁₀H₁₅BI⁺ (32% Int.). Leitfähigkeit (in Acetonitril, 25°C): 173.3 $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

[*] Doz. Dr. P. Jutzi, Dipl.-Chem. A. Seufert
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.