

- [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. Hundeck, Angew. Chem. 77, 729 (1965); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 4, 704 (1965).
  - [4] L. Birköfer, 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:  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{C}-\text{Si}-\text{Me}_3$  - 124.5,  $\text{Bu}-\text{N}=\text{C}-\text{Ph}$  - 136.1,  $\text{Ph}-\text{N}=\text{C}-\text{Ph}$  - 135.1 ppm (in  $\text{CDCl}_3$  rel. TMS int.).
  - [7]  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen an authentischen Substanzproben ergaben für den Cyanamid-Kohlenstoff folgende Verschiebungswerte:  $\text{PhNH}-\text{CN}$  - 112.5,  $\text{Et}_2\text{N}-\text{CN}$  - 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. Hübler, Z. Naturforsch. B 31, 1317 (1976).

Ein neuer Typ helikaler Kohlenwasserstoffe – eine neuartige C—C-Knüpfung durch Sulfonpyrolyse<sup>[\*\*]</sup>

Von *Fritz Vögtle, Manfred Atzmüller, Winfried Wehner und Joachim Grütze*<sup>[\*]</sup>

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

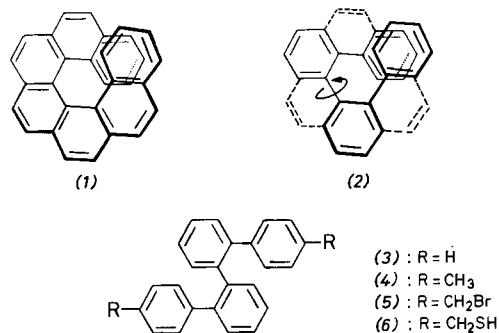


Tabelle 1. Synthetisierte (4,4'')-*o*-Quaterphenylophane (7).

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

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

[b] Benzyl-H;  $\delta$ -Werte [ppm], in  $\text{CDCl}_3$ .

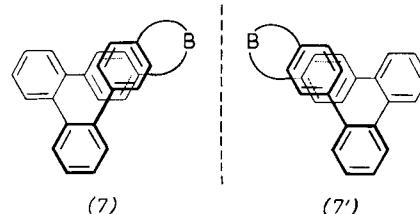
[c] Schwerlöslich.

[\*] 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 Heptahelicalen-Gerüst (1) aus: Entfernt man formal die in (2) gestrichelt gekennzeichneten Etheno-Brücken, so ergibt sich das Kohlenstoffskellett 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)<sup>[3]</sup>, die die Eigenschaften der Helicene (Helikalität<sup>[4]</sup>) und der Cyclophane (transanulare sterische und elektronische Wechselwirkungen<sup>[5]</sup>) 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.

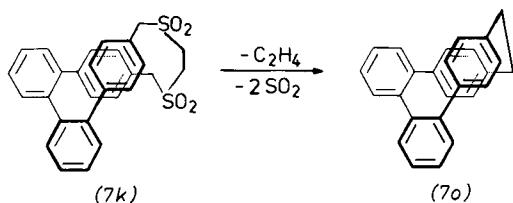
Da (7a) durch Umsetzung von (5) mit Na<sub>2</sub>S unter Verdünnungsbedingungen nicht isoliert werden konnte (man erhält geringe Mengen des dimeren Produkts<sup>[6]</sup>), wurden zur Verklammerung längere Brücken gewählt: (7b) bis (7i), siehe Tabelle 1. Doppelte Schwefelextrusion aus (7l) und (7n) nach der Sulfonpyrolyse-Methode<sup>[7]</sup> 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 Cyclus (7) mit  $(CH_2)_4$ -Brücke zu erwarten war: Anders als beim analog verbrückten *ortho*-

Terphenylsystem<sup>[7]</sup> wird die Ethanobrücke von (7k) zusammen mit dem SO<sub>2</sub> 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  $^1\text{H-NMR}$ -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 CH<sub>2</sub>-Gruppen sowie bei auffallend hoher Feldstärke ein AB-System für die im Anisotropiebereich des gegenüberliegenden Benzolrings befindlichen p-Phenylenprotonen ( $\delta_A = 5.84$ ,  $\delta_B = 6.60$  ppm)<sup>[9]</sup>. Auch das Sulfid (7b) mit



längerer Brücke zeigt deutliche Anhaltspunkte für eine Schraubenstruktur; das AA'BB'-System der (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Protonen bleibt bis über +200°C erhalten; die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G_c^\ddagger$  für die Umwandlung der P- und M-Helices ineinander ist  $\geq 104$  kJ/mol ( $\geq 24.8$  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  $\Delta G_c^\ddagger$ -Werte derselben Größenordnung<sup>[8]</sup>, die für Enantiomerentrennungen ausreichen sollten.

Umso überraschender ist der Befund, daß gerade der Vertreter mit der kürzesten Brücke, (7o), schon bei beträchtlich tieferen Temperaturen konformativ Beweglichkeit zeigt: So wohl für die CH<sub>2</sub>- als auch die p-Phenylenprotonen beobachtet man bereits um 50°C Verbreitung und bei 115°C Koaleszenz zu einem scharfen Singulett bzw. zu einem AB-System. Für  $\Delta G_c^\ddagger$  ergibt sich der auch im Vergleich mit dem stereotropisch ähnlichen [4.3]Paracyclophan ( $\Delta G = 140.2$  kJ/mol; 33.5 kcal/mol)<sup>[10]</sup> sehr niedrige Wert 79.3 kJ/mol (18.9 kcal/mol). Zur Deutung nehmen wir aufgrund von Molekülmödell-Betrachtungen und im Einklang mit neuen Ergebnissen am 1,8-Diaryl-naphthalin-System<sup>[11,10]</sup> an, daß sich die Bindungswinkel am Biphenylsystem in (7o) wegen der scherenartig verschobenen Anordnung und der gegenseitigen Abstoßung der aufeinandergepreßten p-Phenylenringe 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-Phenylenringe 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) ( $\lambda_{\text{max}} = 255.5$  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).

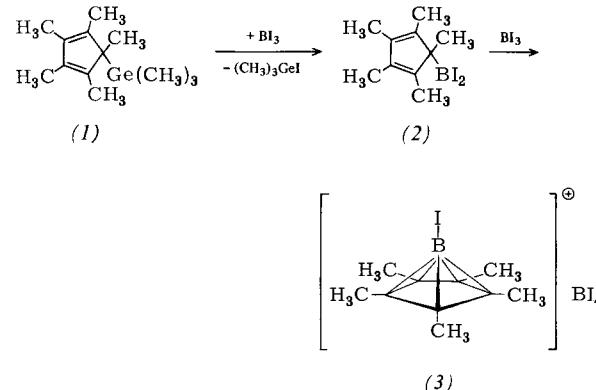
- [3] Dagegen sind intramolekular „Kopf-Schwanz“-verklammerte Helicene bisher nicht bekannt.
- [4] Zur Verwendung des Helixmodells vgl. R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, Angew. Chem. 78, 413 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 385 (1966).
- [5] Übersichten: F. Vögtle, P. Neumann, Angew. Chem. 84, 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 (-)- $\alpha$ -Phenylethylamin und mit Brucin führten noch nicht zum Ziel.
- [9] Das zweite AB-System der p-Phenylenprotonen 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 $\eta^1$ - $\eta^5$ -Umlagerung von Pentamethylcyclopentadienylboranen<sup>[\*\*]</sup>

Von Peter Jutzi und Arnulf Seufert<sup>[\*]</sup>

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<sup>[11]</sup>. 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)<sup>[2]</sup> mit zwei Äquivalenten Bortriiodid entsteht unter Trimethyliodgerman-Abspaltung das Salz (3) mit nido-Carbaboran-Struktur im Kation. Das intermedial gebildete Pentamethylcyclopentadienyl-diiodboran (2) kann nicht isoliert, jedoch NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden<sup>[3]</sup>.



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

<sup>1</sup>H-NMR (in  $CH_2Cl_2$ ):  $\delta CH_3 = 2.32$  ppm (Quartett,  $^3J_{HB} = 2.2$  Hz). <sup>11</sup>B-NMR (in  $CH_2Cl_2$  rel.  $BF_3 \cdot OEt_2$ ):  $\delta (CH_3)_5C_5BI^+ = 50.8$  ppm (8 von 16 theoretisch zu erwarten Linien,  $J = 2.2$  Hz);  $\delta BI_4^- = 127.6$  ppm. <sup>13</sup>C-NMR (in  $CH_2Cl_2/C_2D_2Br_4$ ; {<sup>1</sup>H}):  $\delta CH_3 = -10.11$ ,  $\delta C$ -Ring = 115.2 ppm. Massenspektrum:  $m/e = 273$   $C_{10}H_{15}BI^+$  (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.