

Neue helicale Kohlenwasserstoffe, III ¹⁾

Pentaphenylenicene

Erich Hammerschmidt und Fritz Vögtle*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn

Eingegangen am 31. Juli 1978

Synthese und Eigenschaften der endständig in *o,p*-Stellung verbrückten Quinquephenyl-Verbindungen 5, 6 werden beschrieben. Die ¹H-NMR-Hochfeldverschiebungen von H_i und die Temperaturunabhängigkeit einzelner Absorptionen weisen darauf hin, daß die *o,p*-Verbrückung zu deutlich stärker fixierten Helices führt als die *m,m*-Klammer in 4. Eine *p*-Phenylene rotation wird ebensowenig wie eine Plus-Minus-Umwandlung beobachtet.

New Helical Hydrocarbons, III ¹⁾

Pentaphenylenicenes

Synthesis and properties of *o,p*-bridged quinquephenyl compounds 5, 6 are reported. The ¹H NMR highfield shift of H_i and the temperature independence of some absorptions are interpreted in terms of a more fixed helical arrangement of the *o,p*- compared with the *m,m*-bridged compound 4. *p*-Phenylene rotation as well as plus-minus interconversion are not observed.

Schraubenstrukturen begegnet man in zahlreichen Variationen in Natur und Technik. Biomoleküle wie Nucleinsäuren, Proteine und Polysaccharide weisen Helixwindungen auf, zu deren Stabilisierung H-Brückenbindungen sowie hydrophobe Wechselwirkungen beitragen und in deren Hohlräumen manchmal kleinere Gastmoleküle gebunden werden können. Abgesehen von der Faszination der Schraubenstruktur an sich gibt es eine Reihe von Gründen, diese geometrische Anordnung im molekularen Bereich synthetisch zu verwirklichen.

Das Fehlen geeigneter Synthese- und Untersuchungsmethoden hatte zur Folge, daß Schraubenstrukturen in der präparativen Chemie spät bekannt wurden. Die komplizierten biologischen Helices entziehen sich auch heute noch weitgehend einer organisch-chemischen Synthese.

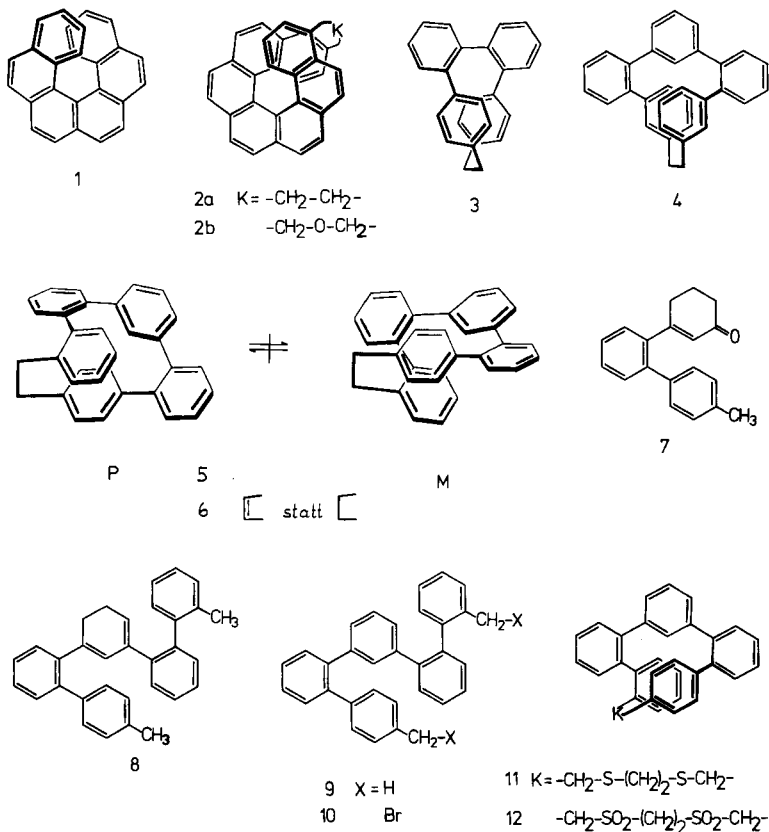
Zu den wichtigsten synthetischen Helices der organischen Chemie gehören die von *Newman* mit dem [6]Helicen (1) ²⁾ begründeten und besonders von *Martin* und *Wynberg* weiter entwickelten Helicene ³⁾. Durch *ortho*-Anellierung aromatischer Ringe kann eine regelmäßige Helix erzwungen werden.

Überraschend niedrig wurden die Energieschwellen der thermischen Racemisierung der [5]- bis [9]Helicene gefunden ³⁾. Dieser nach heutiger Ansicht konformative Umlappvorgang ³⁾ wird dadurch erklärt, daß die notwendigen Moleküldeformationen über viele Bindungen des Gesamt-moleküls verteilt sind.

Zum Interesse an Helicen tragen auch die ähnlich den Phanen auftretenden π - π -Wechselwirkungen zwischen sich räumlich überlappenden Ringen bei. Die Verwandtschaft der Helicene mit den Phanen wird an den kürzlich von *Martin* beschriebenen verbrückten [7]Helicen 2a, b deutlich ⁴⁾.

Wir stellten uns die Aufgabe, neue helicale Kohlenwasserstoffgerüste ohne Zuhilfenahme kondensierter aromatischer Ringe zu synthetisieren. Moleküle dieser Art sollten sowohl Phancharakter als auch Parallelen zu den Helicen aufweisen. Sie lassen sich unter dem Gesichtspunkt der Helicität ebenso betrachten wie unter dem der π - π -Wechselwirkungen der Phane.

Erster dargestellter Vertreter eines solchen Systems mit helicaler Anordnung ohne aromatische Kondensationsstellen ist das in 4,4''-Stellung verbrückte *o*-Quaterphenyl 3⁵⁾.



Es weist einen Weg, der bei logischer Fortführung zu verklammerten helicalen Oligophenylen verschiedener Art führt: Ein an sich flexibles Oligophenyl kann durch geeignete Verbrückung konformativ mehr oder weniger starr in einer helicalen Konformation fixiert werden. Um helicale Systeme zu erhalten, müssen die Plus-/Minus-Konformeren durch eine möglichst hohe Energiebarriere, die durch Ringspannung im Übergangszustand hervorgerufen wird, voneinander getrennt sein.

Die Verklammerung des Quinquphenyl-Systems mit einer Ethano-Klammer in 3,3'''-Stellung führt, wie wir zeigten¹⁾, zu einem bei Raumtemperatur flexibel helicalen System 4, dessen Racemisierungsschwelle bei 44 ± 2 kJ/mol (10.5 ± 0.5 kcal/mol) liegt.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über unsymmetrische, in *o,p*-Position verklammerte Quinquephenylenophane **5**, **6**, die, wie nach Molekülmodell-Betrachtungen zu erwarten, ein deutlich anderes konformatives Verhalten zeigen.

1. Synthesen

Die Darstellung des noch nicht beschriebenen Dimethyl-quinquephenyls **9** gelingt in Anlehnung an Arbeiten von Woods⁶⁾, ausgehend von 3-Ethoxy-2-cyclohexen-1-on und den 4'- bzw. 2'-Methyl-2-iodbiphenylen über die Zwischenstufen **7**, **8**. NBS-Bromierung liefert die Bis(brommethyl)-Verbindung **10**, die mit Ethandithiolat in das Bis-sulfid **11** übergeführt werden kann. Pyrolyse des Sulfons **12** führt zum Kohlenwasserstoff **5**, aus dem durch NBS-Bromierung und Eliminierung – in wenig befriedigender Ausbeute – das Monoen **6** erhalten wurde.

2. Stereochemie der Pentaphenylenicene

Das Protonenresonanzspektrum von **5** (Abb. 1) zeigt für die CH₂–CH₂-Brücke kein AA'BB'-System, wie bei nichthelicaler Anordnung zu erwarten, sondern ein ABCD-Muster. Die *para*-Phenylprotonen H_f und H_g absorbieren als deutlich separiertes AB-System bei $\delta_A = 6.06$, $\delta_B = 6.22$; $J_{AB} = 8$ Hz. Auffallend ist ferner die stark hochfeldverschobene Absorption des intraannularen *meta*-Wasserstoffatoms H_i, das offenbar im Anisotropiebereich beider endständiger Phenylringe liegt: Die unterschiedlichen Hochfeldverschiebungen ($\Delta\delta = 0.42$) des intraannularen Protons H_i bei **5** und **6** lassen sich mit Hilfe von Molekülmodellen deuten: Die im Phan **5** mögliche und günstige synclinal Konformation der CH₂–CH₂-Brücke weist eine größere Ganghöhe der Quinquephenyl-Kette auf als das Monoen **6**. Dieses zeigt wegen der starren Doppelbindung eine geringere Steigung, wodurch H_i stärker in den Anisotropiebereich der endständigen Phenylenringe gerät. Der Effekt wird jedoch durch die größere Spreizung der Doppelbindungswinkel an der Brücke abgeschwächt.

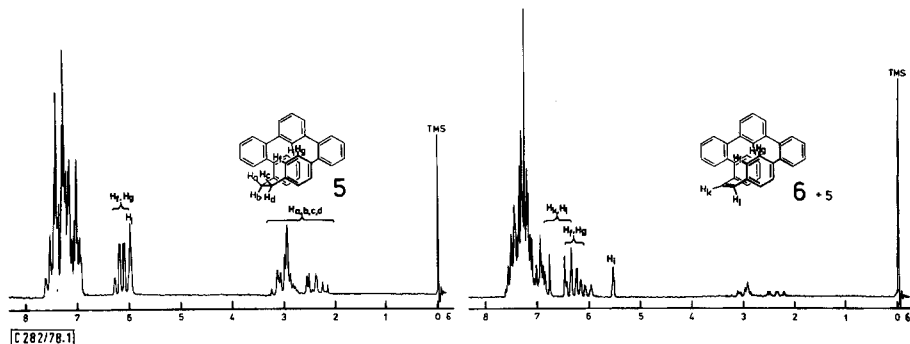


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektren von **5** und **6** (in CDCl₃/TMS_{int.}, δ -Werte, 90 MHz)

Während das ^1H -NMR-Spektrum von **4** temperaturabhängig ist (CH_2 -Protonen: $T_c = -70 \pm 5^\circ\text{C}$), bleibt die $\text{CH}_2\text{--CH}_2$ -Protonenresonanz des neuen Phenylenicens **5** bis 150°C temperaturunabhängig. Daraus ist zu schließen, daß bei Raumtemperatur keine einer Racemisierung entsprechende Ringinversion $\text{P} \rightleftharpoons \text{M}$ stattfindet. Hingegen zeigt sich eine Temperaturabhängigkeit der *para*-Phenylprotonen H_f und H_g , deren chemische Verschiebungsdifferenz mit steigender Temperatur geringer wird, ohne daß sich das Zentrum beider Werte verschiebt. Es tritt also offenbar keine *p*-Phenylrotation – die auch nicht zu einer Racemisierung führen würde –, sondern höchstens eine Torsionsbewegung des *para*-Phenylkerns auf.

Die Auftrennung des Racemats in die enantiomeren Helices wurde mit 2-(2,4,5,7-Tetranitro-9-fluorenylidenaaminoxy)propionsäure (TAPA)⁷⁾ versucht, jedoch zeigte sich erwartungsgemäß, daß die π -Komplexbindung des nichtkondensierten Kohlenwasserstoffs nicht ausreicht, um eine Trennung der diastereomeren Komplexe auf diesem Wege zu ermöglichen.

Experimenteller Teil

2-Methyl-2'-nitrobiphenyl und 4-Methyl-2'-nitrobiphenyl: Zu einer Lösung von 165.0 g (760 mmol) *o*- bzw. *p*-Iodtoluol und 210.0 g (1260 mmol) *o*-Nitrobenzoesäure in 400 ml Chinolin werden bei 155°C unter Rühren 60.0 g (420 mmol) Kupfer(I)-oxid rasch zugegeben. Nach Abklingen der heftigen Reaktion wird 30 min auf $190\text{--}200^\circ\text{C}$ erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird anschließend mit 1.5 l Ether versetzt und der gebildete Niederschlag abgetrennt. Die etherische Lösung wird mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und i. Vak. eingeengt. Durch Destillation bei $128\text{--}130^\circ\text{C}/2\text{ Torr}$ ($143^\circ\text{C}/4\text{ Torr}^8)$ bzw. $135\text{--}140^\circ\text{C}/2\text{ Torr}$ erhält man 82 g (50%) bzw. 103 g (63%) orangefarbene viskose Öle, die für die Folgereaktionen nicht weiter gereinigt wurden.

2-Amino-2'-methylbiphenyl und 2-Amino-4'-methylbiphenyl: Jeweils 75.0 g (350 mmol) der Nitrobiphenyle werden in 600 ml Ethanol mit einer Spatelspitze Raney-Nickel versetzt. Bei 70°C werden 72.0 g 85proz. Hydrazinhydrat langsam zugeetropt. Nach Abklingen der N_2 -Entwicklung wird eine weitere Spatelspitze Raney-Nickel zugegeben und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Das Raney-Nickel wird abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingeengt. Durch Destillation bei $119\text{--}123^\circ\text{C}/2\text{ Torr}$ ($127\text{--}128^\circ\text{C}/4\text{ Torr}^8)$ bzw. $90^\circ\text{C}/0.1\text{ Torr}$ werden 50.5 g (79%) bzw. 56 g (86%) der Aminobiphenyle als hellgelbe Öle erhalten, die ohne weitere Reinigung umgesetzt wurden.

2-Iod-2'-methylbiphenyl und 2-Iod-4'-methylbiphenyl: Jeweils 120.5 mg (660 mmol) der Aminobiphenyle werden mit 1.6 l Wasser und 180 ml konz. Salzsäure versetzt und die durch Rühren erhaltene Suspension bei $0\text{--}5^\circ\text{C}$ mit 47.5 g (660 mmol) Natriumnitrit, gelöst in 110 ml Wasser, diazotiert. Die kalten Diazoniumsalzlösungen werden portionsweise zu einer Lösung von 208.0 g (1250 mmol) Kaliumiodid und 4.5 g (18 mmol) Iod in 400 ml Wasser gegeben. Nachdem die Reaktion bei 30°C abgeklungen ist, werden die gebildeten Öle abgetrennt, mit verd. Natronlauge und Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und i. Vak. eingeengt. Die Reinigung erfolgt an einer Kieselgelsäule ($5 \times 100\text{ cm}$, Macherey, Nagel & Co., Düren, $0.063\text{--}0.1\text{ mm}$) mit Petrolether $50\text{--}70^\circ\text{C}$. Die durch wenig Iod violett gefärbten Eluate werden i. Vak. eingeengt: 108 g (56%) bzw. 143 g (74%) Rohprodukt, das als solches weiter umgesetzt wurde.

3-(4'-Methyl-2-biphenyl)-2-cyclohexen-1-on (7): Unter Stickstoff wird eine Lösung von 10.0 g (34 mmol) 2-Iod-4'-methylbiphenyl in 30 ml absol. Ether bei 0°C mit 25 ml 15proz. (40.5 mmol) Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan versetzt. Zum gebildeten Biphenyl-lithium wird bei 0°C eine Lösung von 5.6 g (40 mmol) 3-Ethoxy-2-cyclohexen-1-on in 15 ml absol. Ether getropft und die

Mischung 1 h unter Rückfluß erhitzt. Es wird mit 50 ml 10proz. Schwefelsäure hydrolysiert und das Produkt durch ausgiebige Wasserdampfdestillation von leichter flüchtigen Nebenprodukten befreit, mit Ether aufgenommen, mit Natriumhydrogencarbonatlösung sowie Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingedampft: 7.5 g (84%) Rohprodukt als braunes Öl, das nach einigen Tagen kristallisiert. Die Verbindung wurde ohne weitere Reinigung für die folgende Reaktion eingesetzt.

2,4'''-Dimethyl-1:1',2':1'',3':1''',2'':1''''-quinquephenyl (9): Das analog zum vorhergehenden Versuch dargestellte 2'-Methyl-2-biphenyl-lithium (34 mmol) wird bei 0°C mit einer Lösung von 8.9 g (34 mmol) 7 langsam versetzt. Nach Erhitzen zum Sieden, Hydrolyse und Wasserdampfdestillation wird das Rohprodukt in Ether aufgenommen, mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser neutral gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingeeengt. Das viskose dunkle Öl wird mit 5.4 g (24 mmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-p-benzochinon (DDQ) in 200 ml absol. Toluol 5 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend engt man i. Vak. zur Trockene ein, nimmt mit Benzol/Petroläther 50–70°C (1:1) auf und reinigt an einer kurzen Kieselgelsäule. Aus dem öligen Rohprodukt erhält man durch Kristallisation aus Methanol/Aceton 4.0 g (28%) farblose Kristalle mit Schmp. 145–146°C (Benzol/Ethanol).

¹H-NMR (CDCl₃/TMS_{int.}): δ = 1.86 (s; 3 H, o-CH₃), 2.30 (s; 3 H, p-CH₃), 6.70–7.48 (m; 20 H, Aryl-H).

C₃₄H₂₆ (410.5) Ber. C 93.62 H 6.38 Gef. C 93.52 H 6.31 Molmasse 410 (MS)

2,4'''-Bis(brommethyl)-1:1',2':1'',3':1''',2'':1''''-quinquephenyl (10): 3.00 g (7.3 mmol) 9 und 2.73 g (15.3 mmol) N-Bromsuccinimid werden in 450 ml absol. Dichlormethan nach Zugabe einer Spatelspitze Azobis(isobutyronitril) 15 h mit einer 200-W-Glühlampe belichtet und unter Rückfluß erhitzt. Das ausgefallene Succinimid wird abfiltriert und das Filtrat mit Natriumhydrogencarbonatlösung sowie Wasser gewaschen. Die über MgSO₄ getrocknete organische Phase wird i. Vak. zur Trockene eingeeengt: 3.80 g (91%) gelbliches Öl, das nach Aussage des ¹H-NMR-Spektrums ca. 75% 10 enthält. Es wird roh weiterverarbeitet.

2,5-Dithia[6](2,4''')-1:1',2':1'',3':1''',2'':1''''-quinquephenylophan (11): Zu 1.2 l siedendem Benzol/Ethanol (2:1) in einer 2CVP-Apparatur⁹⁾ werden 1.2 g des obigen rohen 10 und 0.21 g (2.1 mmol) Ethandithiol, gelöst in 150 ml Benzol, und 0.26 g (4.6 mmol) Kaliumhydroxid, gelöst in 150 ml Ethanol/Wasser (50:1), innerhalb von 8 h unter kräftigem Rühren getropft. Nach Beendigung des Zutropfens wird eine weitere Stunde unter Rückfluß erhitzt. Die zur Trockene eingeeengte Reaktionsmischung wird in Chloroform aufgenommen und über eine kurze Kieselgelsäule gereinigt. Das Rohprodukt wird aus Essigester umkristallisiert: 0.35 g (33%) farblose Kristalle mit Schmp. 253–254°C (Essigester). Die Substanz ist DC-einheitlich (DC-Alufolie Kieselgel 60 F₂₅₄, Merck); R_F = 0.39 (Benzol/Petroläther 50–70°C, 1:1).

C₃₄H₂₈S₂ Ber. 500.1633 Gef. 500.1608 (MS)

2,5-Dithia[6](2,4''')-1:1',2':1'',3':1''',2'':1''''-quinquephenylophan-2,2,5,5-tetraoxid (12): 0.75 g (15.0 mmol) 11 in 75 ml Eisessig/Toluol (2:1) werden mit 5.5 ml 30proz. Wasserstoffperoxid 12 h auf 75–80°C erhitzt. Das in der Kälte auskristallisierte Disulfon 12 wird abgetrennt. Das eingeeengte Filtrat wird aus Chloroform/Eisessig umkristallisiert und gemeinsam mit dem ursprünglichen Niederschlag getrocknet: 545 mg (65%) farblose Kristalle mit Schmp. 333–334°C (Eisessig).

C₃₄H₂₈O₄S₂ Ber. 564.1429 Gef. 564.1464 (MS)

[2](2,4''')-1:1',2':1'',3':1''',2'':1''''-Quinquephenylophan (5): 735 mg (1.3 mmol) 12 werden bei 600°C/5·10⁻⁵ Torr¹⁾ pyrolysiert. Das Pyrolysat wird an Kieselgel mit Benzol grob gereinigt, das benzolische Eluat mit Aktivkohle entfärbt und das Produkt mit Ethanol gefällt: 245 mg (46%) farblose Kristalle mit Schmp. 249–250°C (Benzol/Ethanol).

C₃₂H₂₄ (408.5) Ber. C 94.08 H 5.92 Gef. C 94.50 H 6.03 Molmasse 408 (MS)

Tab. 1. ^1H -NMR-Daten der synthetisierten Cyclen ($\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int.}}$, δ -Werte, 90 MHz)

Verb.	Brücke	Brücke	^1H -NMR	
			H_i	H_f, H_g
5	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	2.13–3.27 (ABCD)	5.98 (m)	6.06, 6.22 (q, $J_{\text{AB}} = 8 \text{ Hz}$)
6	$-\text{CH}=\text{CH}-$	6.46, 6.84 (q, $J_{\text{AB}} = 11.7 \text{ Hz}$)	5.57 (m)	6.26, 6.41 (q, $J_{\text{AB}} = 7 \text{ Hz}$)
11	$-\text{CH}_2-\text{S}-[\text{CH}_2]_2-\text{S}-\text{CH}_2-$	$o\text{-CH}_2$: 3.73 (q, $J_{\text{AB}} = 14 \text{ Hz}$) $p\text{-CH}_2$: 2.85 (s)	—	—
12	$-\text{CH}_2-\text{SO}_2-[\text{CH}_2]_2-\text{SO}_2-\text{CH}_2-$	$o\text{-CH}_2$: 4.37 (q, $J_{\text{AB}} = 14 \text{ Hz}$) $p\text{-CH}_2$: 3.51 (q, $J_{\text{AB}} = 14 \text{ Hz}$)	—	—

[2](2,4''''-1:1',2':1'',3'':1''',2''':1''''-Quinquephenylophan-1-en (6): 245 mg (0.6 mmol) **5** werden mit 112 mg (0.63 mmol) NBS und einer Spatelspitze Azobis(isobutyronitril) unter Bestrahlung mit einer 200-W-Glühlampe in 50 ml absol. CCl_4 3.5 h unter Rückfluß erhitzt. Die i. Vak. zur Trockene eingeeengte Reaktionsmischung wird über eine kurze Kieselgelsäule grob gereinigt. Das entstandene unreine Bromid wird in 50 ml absol. THF gelöst, mit 0.5 g (4.49 mmol) Kalium-*tert*-butylat versetzt und 5 h unter Rückfluß erhitzt. Die eingeeengte Reaktionsmischung wird in Wasser aufgenommen, die wäßrige Phase mit Chloroform extrahiert und der Extrakt an Kieselgel mit Benzol/Petrolether 50–70°C (1:2) gereinigt. Nach Umkristallisation aus Benzol/Ethanol erhält man wenige mg mit ca. 30% **5** verunreinigtes Monoen **6**. Auf die Trennung von **5** und **6**, die chromatographisch versucht wurde, jedoch schwierig ist, wurde auch wegen der geringen Substanzmengen verzichtet. DC: Alufolie Kieselgel 60 F_{254} , Merck, $R_F = 0.67$ (Benzol/Petrolether 60–70°C, 1:2).

$\text{C}_{32}\text{H}_{22}$ (406.5) Ber. 406.1722 Gef. 406.1717 (MS)

Literatur

- ¹⁾ II. Mitteil.: F. Vögtle und E. Hammerschmidt, *Angew. Chem.* **90**, 293 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 268 (1978).
- ²⁾ M. S. Newman und D. Lednicer, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 4765 (1956).
- ³⁾ Übersicht: R. H. Martin, *Angew. Chem.* **86**, 727 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 649 (1974).
- ⁴⁾ M. Joly, N. Defay, R. H. Martin, J. P. Declercq, G. Germain, G. Soubier-Payen und M. v. Meerssche, *Helv. Chim. Acta* **60**, 537 (1977).
- ⁵⁾ F. Vögtle, M. Atzmüller, W. Wehner und J. Grütze, *Angew. Chem.* **89**, 338 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 325 (1977).
- ⁶⁾ G. F. Woods, A. L. v. Artsdale und F. T. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 3221 (1950).
- ⁷⁾ P. Block jr. und M. S. Newman, *Org. Synth.* **48**, 120 (1968).
- ⁸⁾ R. G. Shuttleworth, W. S. Rapson und E. T. Stewart, *J. Chem. Soc.* **1944**, 71.
- ⁹⁾ F. Vögtle, *Chem.-Ztg.* **96**, 396 (1972); F. Vögtle, D. O. S. 2205712 (23. 8. 1973) [*Chem. Abstr.* **80**, 16839t (1974)]; vgl. auch F. Vögtle, D. B. P. 2304768 (2. 3. 1973); Hersteller: Otto Fritz GmbH (Normag), Feldstr. 1, D-6238 Hofheim/Ts.

[282/78]