

Großflächige Makrocyclen aus *p*-Quaterphenyl-Bauteilen

Fritz Vögtle* und Klaus Kadei

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

Eingegangen am 7. September 1990

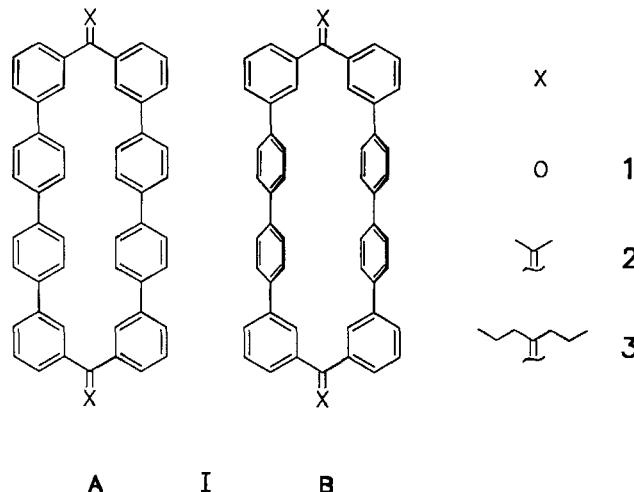
Key Words: Charge-transfer / Kharasch coupling reaction / Macrocycles / Quaterphenylophane

Flat Macrocycles Based on *p*-Quaterphenyl Units

[1.1](3,3'')-*p*-Quaterphenylophanes **1–3** are synthesized via **6–12** starting with biphenyl derivative **5**. The properties of **1–3** (UV, NMR) and their charge-transfer complexation are compared to *p*-quaterphenyl. **1–3** are high-melting, colorless

solids, which are sparingly soluble in common organic solvents. They contain two “isolated” *p*-quaterphenyl units. Similar to *p*-quaterphenyl, **2**, **2a** and **3** form greenish-blue charge-transfer complexes with tetracyanoethene (TCNE) in CH_2Cl_2 .

Ziel dieser Arbeit war es, hinreichend lösliche Verbindungen des Typs **I** mit [1.1](3,3'')-*p*-Quaterphenylophanstruktur darzustellen. Sie sollten aufgrund ihres großflächig-ebenen Baus (**Ia**)¹⁾ bei geeigneter Substitution Donor-Acceptor-Komplexe bilden und – besonders in Kombination mit gleichfalls großflächigen π -Acceptoren – stapelförmig kristallisieren. Bei Herausdrehen der mittleren Phenlenringe der Quaterphenyl-Einheiten aus der Ringebebene (**Ib**) sollte ein für „ π -stacking“²⁾ geeigneter Wirt-Hohlraum entstehen.



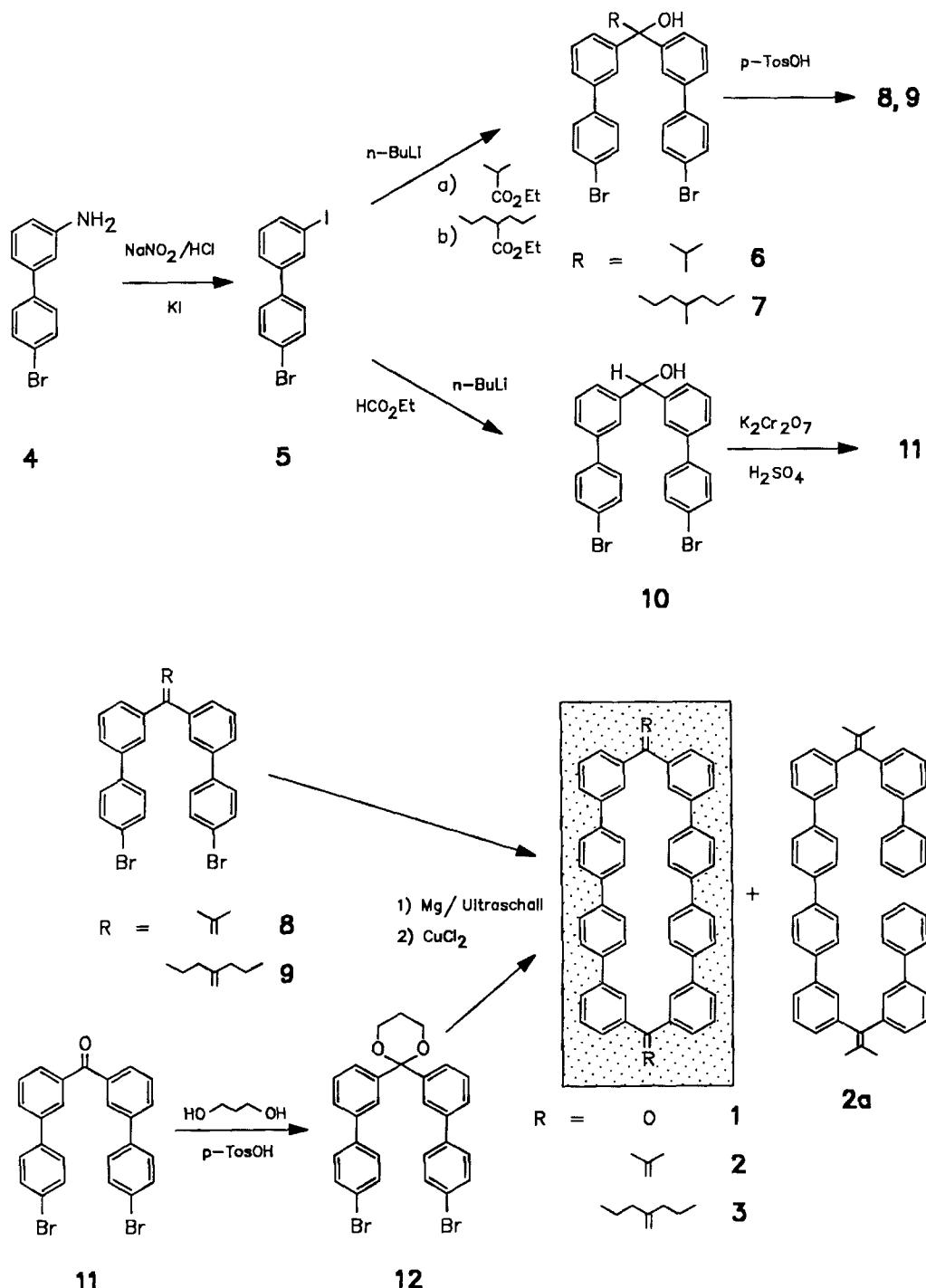
Von dem als Baustein für **I** dienenden *p*-Quaterphenyl selbst ist bekannt, daß es mit Tetracyanethen (TCNE) und 2,3-Dichlor-4,5-dicyanbenzochinon (DDQ) in Lösung (CH_2Cl_2) Charge-Transfer-(CT-)Komplexe bildet³⁾. Es diente daher für die unten beschriebenen spektroskopischen Untersuchungen als Vergleichssubstanz. Von Interesse war es zu ermitteln, inwieweit sich die Eigenschaften von **1–3** (Löslichkeit, Spektren) und ihrer CT-Komplexe von denjenigen des *p*-Quaterphenyls und seiner π -Komplexe unterscheiden.

Um die Schwerlöslichkeit des *p*-Quaterphenyls zu verringern, wurden wie in **3** langketige Alkylreste an den verbrückenden Kohlenstoffatomen angebracht.

1. Synthesen

Der entscheidende Schritt zur Darstellung der Cyclisierungskomponenten besteht in der selektiven Lithiierung von **5** am Iod-substituierten-C-Atom. **5** wird aus 3-Nitrobiphenyl⁴⁾ erhalten, das in 4'-Stellung bromiert⁵⁾ und anschließend zum Amin⁶⁾ reduziert wird. Aus 3-Amino-4'-brombiphenyl (**4**) erhält man nach Sandmeyer die Iodverbindung **5**. Deren Lithiierung führt je nach Wahl des Carbonsäureesters (für **6**: Isobuttersäure-ethylester, für **7**: 2-Propylvaleriansäure-ethylester⁷⁾, für **10**: Ameisensäure-ethylester) zu den Carbinolen **6**, **7** und **10**. Aus **10** erhält man durch Oxidation mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in DMSO das Keton **11**, das anschließend mit 1,3-Propandiol zum Ketal **12** umgesetzt wird. Bei **6** und **7** führt die Eliminierung von Wasser mit *p*-Toluolsulfinsäure zu **8** und **9**.

Aus den so erhaltenen Cyclisierungskomponenten werden nach Kharasch et al.^{8a)} die [1.1](3,3'')-*p*-Quaterphenylophane **1**, **2** und **3** dargestellt. Dazu bildet man zuerst in THF die Di-Grignard-Verbindung, aus der mit CuCl_2 unter Aryl-Aryl-Kupplung die Zielverbindungen **1–3** erhalten werden. Problematisch war in allen Fällen die Bildung der Di-Grignard-Zwischenstufe: unter üblichen Bedingungen gelang es nicht, die Reaktion zu starten. Dies ist aber durch Aktivierung mit *in situ* erzeugtem MgBr_2 sowie durch Behandlung mit Ultraschall möglich. Die hochschmelzenden Zielverbindungen **1–3** sind in den gängigen Lösungsmitteln schwerlöslich, was sich für die Isolierung als nützlich erwies, aber für die weiteren Untersuchungen hinderlich war. Aufgrund der Alkylreste ist **3** erwartungsgemäß am wenigsten schwerlöslich.



2. Spektren und Charge-Transfer-Komplexierung

UV-Spektren: Aus Tab. 1 und Abb. 1 geht hervor, daß die *p*-Quaterphenylophane 1–3 aus zwei voneinander „isolierten“ *p*-Quaterphenyl-Einheiten zusammengesetzt sind, denn sonst müßten die Absorptionsmaxima zu längeren Wellen verschoben sein, wie man es bei den *p*-Phenylenen findet (Zunahme vom Biphenyl zum *p*-Sexiphenyl)⁹⁾. Die UV-Maxima von 1–3 stimmen nahezu mit dem Maximum des *p*-Quaterphenyls von 298 nm (CH₂Cl₂) überein.

Für 2a, das als Nebenprodukt bei der Darstellung von 2 isoliert werden kann, findet man zusätzlich zu diesem Ma-

ximum noch eine Bande bei $\lambda = 256$ nm, die derjenigen des Biphenyls entspricht (251.5 nm⁹⁾). Das Molekül 2a, das als offenkettige Vergleichsverbindung für 2 dienen kann, besteht also aus zwei voneinander getrennten Biphenyl- und einer Quaterphenyl-Einheit. Da aufgrund der Schwerlöslichkeit nur qualitative Messungen vorgenommen werden konnten, sind die Extinktionskoeffizienten ϵ der Makrocyclen nicht in Relation zu dem des *p*-Quaterphenyls zu setzen.

Beim Vergleich der ¹H-NMR-Verschiebungswerte der *p*-Quaterphenylophane 1–3 mit denjenigen ihrer Edukte können keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden,

die auf einen durchkonjugierten Makrocyclus hindeuten; Hochfeldverschiebungen der Signale innerer Protonen des Makrocyclus werden nicht beobachtet.

Absorption

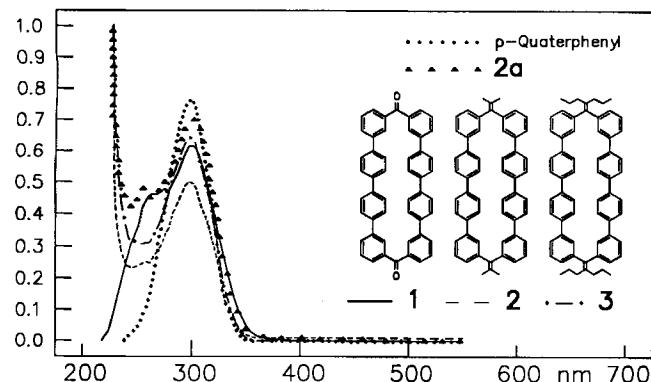


Abb. 1. UV-Absorption von **1–3** und *p*-Quaterphenyl (in CH_2Cl_2)

Tab. 1. UV-Vis-Absorptionen von **1–3** und *p*-Quaterphenyl (in CH_2Cl_2)

Verbindung	λ_{\max} [nm]	λ [nm] des CT-Komplexes mit TCNE
<i>p</i> -Quaterphenyl	298	592 (Lit. ³⁾ 590)
1	299	—
2	296	587
3	298	591
2a	301 256	590

Charge-Transfer-Komplexe: Die Befunde von Fujioka³⁾ lassen sich auf die *p*-Quaterphenylophane **2** und **3** sowie auf **2a** übertragen. Auch sie bilden, wie *p*-Quaterphenyl, mit TCNE in Dichlormethan als Lösungsmittel Charge-Transfer-Komplexe. Die Lösungen sind bläulichgrün. Versuche, einen Charge-Transfer-Komplex von **1** mit TCNE zu bilden, gelangen dagegen nicht. In diesem Fall werden die als potentielle Donoren fungierenden Quaterphenyl-Einheiten durch die Carbonylgruppen „desaktiviert“.

Tab. 1 und Abb. 2 zeigen, daß man die Charge-Transfer-Bande des *p*-Quaterphenyl-TCNE-Komplexes bei 592 nm (Lit.³⁾ 590 nm) bei den Komplexen von **2**, **3** und **2a** wiederfindet. Dies spricht ebenfalls für die oben beschriebenen Eigenschaften der *p*-Quaterphenylophane **2** und **3**. Auch hier konnten aus Gründen mangelnder Löslichkeit nur qualitative Messungen durchgeführt werden; Aussagen über Extinktionskoeffizienten ϵ oder die Komplex-Stöchiometrie waren daher nicht möglich.

Erst mit besser löslichen Vertretern des Molekültyps I werden sich Fragen wie Einlagerung von Acceptor-Gästen in **1b** klären lassen (Stöchiometrie, Komplexstruktur). Dazu gibt es zwei Möglichkeiten: zum einen durch Einbau noch längerer Alkylreste an den Doppelbindungen (wie bei **3**) und zum anderen durch gezielte Substitution des Makrocyclus mit Alkylresten am *meta*-substituierten Aromaten.

Absorption

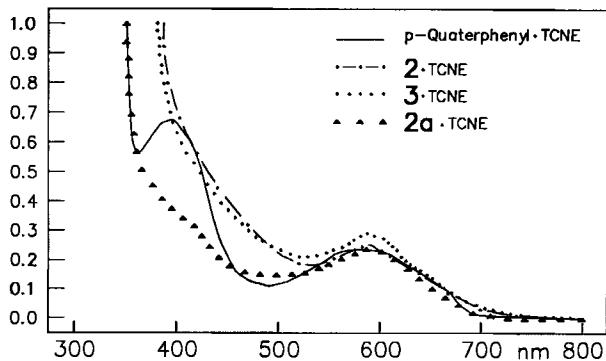


Abb. 2. Charge-Transfer-Absorptionsbanden von **2**, **2a**, **3** und *p*-Quaterphenyl (in CH_2Cl_2)

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Mikroskopheiztisch (Reichert, Wien). — MS: MS-30, MS-50 und FAB-MS Concept-1H (AEI). — $^1\text{H-NMR}$: WP-60 (60 MHz), WH-90 (90 MHz), WH-200 (200 MHz) (Bruker Physik). — $^{13}\text{C-NMR}$: WH-90 (22.63 MHz), WH-200 (50.32 MHz) (Bruker Physik). — IR: Unicam-SP-1100-IR-Spectrometer (Pye Unicam). — UV/Vis: Spectrometer Cary 219 (Varian Associates). — CH-Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Instituts für Organische Chemie und Biochemie, Universität Bonn.

4-Brom-3'-iodbiphenyl (5): 12.41 g (50 mmol) **4** werden in 80 ml verd. H_2SO_4 suspendiert und mit 3.45 g (50 mmol) NaNO_2 , gelöst in Wasser, wie üblich diazotiert. Anschließend wird die Suspension zuerst mit 150 ml Toluol und dann während 1 h bei 5°C mit 16.6 g (0.1 mol) KI, gelöst in 50 ml Wasser, versetzt. Nach Beendigung des Zutropfens wird 8 h weitergerührt, wobei nach 3 h Raumtemp. erreicht werden soll. Danach wird die schwarze Toluolphase abgetrennt und die wäßrige Phase mehrmals mit Toluol extrahiert. Die vereinigten Toluolphasen werden mit einer ges. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung sowie mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Toluol i. Vak. abdestilliert. Der dunkelbraune Rückstand wird anschließend säulenchromatographiert (SiO_2 0.063–0.100 mm, Laufmittel Petrolether 40–60°C). Der Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 12.35 g (69%), Schmp. 42°C; R_f 0.43. — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3 , TMS_{int}): δ = 7.11 (t, 3J = 8.0 Hz, 1H, Aryl-H), 7.33 und 7.53 (AA'BB'-System, J_{AB} = 9 Hz, 4H, Aryl-H), 7.47 (dt, 3J = 7.6, 4J = 1.6 Hz, 1H, Aryl-H), 7.64 (dt, 3J = 7.6, 4J = 1.6 Hz, 1H, Aryl-H), 7.84 (t, 4J = 1.7 Hz, 1H, Aryl-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (22.63 MHz, CDCl_3): δ = 95.0 (CI), 122.2 (CBr), 126.2 (CH), 128.7 (2 CH), 130.5 (CH), 132.0 (2 CH), 135.9 (CH), 136.6 (CH), 138.4 (C), 142.1 (C). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 790 cm^{-1} (s), 840 (m), 1020 (w), 1080 (w), 1580 (w). — MS (70 eV): m/z = 357.8832 [M^+] (100%), ber. 357.8854.

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{BrI}$ (359.0) Ber. C 40.14 H 2.25 Gef. C 40.09 H 2.22

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Bis(4'-brombiphenyl-3-yl)carbinole **6, **7** und **10**:** In einer ausgeheizten Apparatur werden unter Argon 17.85 g (50 mmol) **5** in 250 ml absol. Diethylether gelöst. Man tropft innerhalb von 1 h bei –78°C 31.4 ml einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan unter Röhren hinzu. Anschließend läßt man noch 30 min bei dieser Temp. weiterröhren und tropft dann eine Lösung von 25 mmol des jeweiligen Carbonsäureesters in 50 ml absol. Diethylether zu. Nach der Zugabe röhrt man weiter, bis Raumtemp. erreicht wird und erhitzt 1 h unter Rückfluß. Nach Hydrolyse mit eiskaltem Wasser und ges. NH_4Cl

Lösung, Extraktion der wäßrigen Phase mit Diethylether, Trocknen mit Na_2SO_4 und Abdestillieren des Diethylethers i. Vak. erhält man ein rotbraunes Öl. Eine weitere Extraktion mit 100 ml Petrolether ($40-60^\circ\text{C}$) liefert bei Raumtemp. einen farblosen Feststoff, der abfiltriert und mit kaltem Petrolether ($40-60^\circ\text{C}$) gewaschen wird. Bei 7 kann die Extraktion nicht angewandt werden: Man erhält 7, indem man das Öl säulenchromatographiert (SiO_2 0.063–0.100 mm, Laufmittel Petrolether $40-60^\circ\text{C}/\text{CHCl}_3$ 10:1, v/v).

Bis(4'-brombiphenyl-3-yl)methanol (10): Als Ester wird Ameisenäure-ethylester eingesetzt. Ausb. 7.54 g (61%), Schmp. $162-163^\circ\text{C}$; $R_f = 0.48$ (CHCl_3). — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , TMS_{int}): $\delta = 2.58$ (s, 1 H, OH), 5.90 (s, 1 H, CH), 7.35–7.63 (m, 16 H, Aryl-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CDCl_3): $\delta = 74.7$ (COH), 120.9 (2 CBr), 124.5 (2 CH), 125.1 (2 CH), 125.6 (2 CH), 128.3 (4 CH), 128.5 (2 CH), 131.4 (4 CH), 139.1 (2 C), 139.4 (2 C), 145.5 (2 C). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 700 \text{ cm}^{-1}$ (s), 740 (m), 760 (s), 800 (m), 840 (s), 1040 (m), 1490 (s), 1600 (m), 3040 (w), 3520 (s). — MS (70 eV): $m/z = 491.9728$ [M^+] (8.65%, ber. 491.9724).

$\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}$ (494.2) Ber. C 60.75 H 3.67 Gef. C 60.64 H 3.83

1,1-Bis(4'-brombiphenyl-3-yl)-2-methyl-1-propanol (6): Als Ester wird Isobuttersäure-ethylester eingesetzt. Ausb. 9.76 g (73%), Schmp. $141-142^\circ\text{C}$; $R_f = 0.78$ (CHCl_3). — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , TMS_{int}): $\delta = 1.01$ (d, $^3J = 6$ Hz, CH_3), 2.25 (s, 1 H, OH), 3.05 (sept, $^3J = 6$ Hz, 1 H, CH), 7.37–7.60 (m, 14 H, Aryl-H), 7.85 (m, 2 H, Aryl-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CDCl_3): $\delta = 17.2$ (2 CH_3), 35.2 (CH), 80.6 (COH), 121.5 (2 CBr), 124.3 (2 CH), 125.1 (2 CH), 125.2 (2 CH), 128.8 (2 CH), 128.9 (4 CH), 131.8 (4 CH), 139.9 (2 C), 140.2 (2 C), 147.3 (2 C). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 730 \text{ cm}^{-1}$ (m), 780 (m), 800 (s), 810 (m), 840 (s), 1030 (s), 1490 (s), 1600 (m), 3500 (vs). — MS (70 eV): $m/z = 534.0174$ [M^+] (0.73%, ber. 534.0194).

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{O}$ (536.3) Ber. C 62.71 H 4.51 Gef. C 62.30 H 4.51

1,1-Bis(4'-brombiphenyl-3-yl)-2-propyl-1-pentanol (7): Als Ester wird 2-Propylvaleriansäure-ethylester eingesetzt. Ausb. 11.4 g (77%). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , TMS_{int}): $\delta = 0.53-1.47$ (m, 14 H, CH_2 , CH_3), 2.23 (s, 1 H, OH), 2.63 (s, 1 H, CH), 7.07–7.57 (m, 14 H, Aryl-H), 7.70 (m, 2 H, Aryl-H). — MS (70 eV): $m/z = 590.0839$ [M^+] (0.32%, ber. 590.0819).

3,3'-Bis(4-bromphenyl)benzophenon (11): Eine Lösung von 1.6 g (3.4 mmol) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und 2.47 g (5.0 mmol) 10 in 40 ml DMSO wird unter Rühren mit 0.7 ml konz. H_2SO_4 versetzt, so daß die Temp. 70°C nicht übersteigt. Nach Beendigung der Zugabe wird 1 h bei 70°C gerührt, dann in eiskaltem Wasser hydrolysiert und die wäßrige Phase mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die Etherphasen werden mit ges. NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet, und das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert. Anschließend wird der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 1.9 g (78%), Schmp. 111°C ; $R_f = 0.50$ (Petrolether $40-60^\circ\text{C}/\text{CHCl}_3$ 1:1, v/v). — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , TMS_{int}): $\delta = 7.47$ und 7.58 (AA'BB'-System, $J_{\text{AB}} = 12$ Hz, 8 H, Aryl-H), 7.56 (t, $^3J = 7.8$ Hz, 2 H, Aryl-H), 7.78 (dd, $^3J = 7.8$, $^4J = 0.9$ Hz, 2 H, Aryl-H), 7.79 (dd, $^3J = 7.8$, $^4J = 0.8$ Hz, 2 H, Aryl-H), 8.03 (t, $^4J = 2.1$ Hz, 2 H, Aryl-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CDCl_3): $\delta = 122.2$ (2 CBr), 128.3 (2 CH), 128.8 (2 CH), 128.9 (4 CH), 129.4 (2 CH), 131.0 (2 CH), 132.1 (4 CH), 138.1 (2 C), 138.9 (2 C), 140.3 (2 C), 196.2 (CO). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 750 \text{ cm}^{-1}$ (s), 770 (s), 800 (m), 820 (m), 840 (m), 1030 (s), 1240 (s), 1600 (s), 1680 (vs). — MS (70 eV): $m/z = 489.9548$ [M^+] (11.7%, ber. 489.9568).

$\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}$ (492.2) Ber. C 61.01 H 3.28 Gef. C 60.98 H 3.43

2,2-Bis(4'-brombiphenyl-3-yl)-1,3-dioxan (12): Eine Lösung von 4.0 g (8.1 mmol) 11, 3.0 g (40.0 mmol) 1,3-Propandiol und 0.3 g *p*-

Toluolsulfonsäure in 300 ml Toluol wird 2 d unter Rückfluß an einem Wasserabscheider erhitzt. Anschließend wäscht man die organische Phase mit ges. NaHCO_3 -Lösung sowie mit Wasser, trocknet sie mit K_2CO_3 und destilliert das Toluol i. Vak. ab. Der Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 3.9 g (87.5%), Schmp. $155-156^\circ\text{C}$; $R_f = 0.51$ (Petrolether $40-60^\circ\text{C}/\text{CHCl}_3$ 1:1, v/v). — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , TMS_{int}): $\delta = 1.88$ (q, $^3J = 6$ Hz, 2 H, CH_2), 4.13 (t, $^3J = 4.8$ Hz, 4 H, CH_2), 7.41–7.62 (m, 14 H, Aryl-H), 7.83 (m, 2 H, Aryl-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (22.63 MHz, CDCl_3): $\delta = 25.6$ (CH_2), 61.8 (2 CH_2), 100.8 (OCO), 121.7 (2 CBr), 124.9 (2 CH), 125.8 (2 CH), 126.5 (2 CH), 128.9 (4 CH), 129.2 (2 CH), 131.9 (4 CH), 140.1 (2 C), 140.4 (2 C), 143.2 (2 C). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 730 \text{ cm}^{-1}$ (m), 780 (s), 800 (s), 820 (m), 840 (m), 1020 (s), 1200 (s), 1490 (m), 2920 (w), 3010 (w). — MS (70 eV): $m/z = 547.9946$ [M^+] (0.14%, ber. 547.9987).

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{O}_2$ (550.3) Ber. C 61.11 H 4.03 Gef. C 61.03 H 4.06

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der 1,1-Bis(4'-brombiphenyl-3-yl)alkene 8 und 9: Eine Lösung von 5.2 g (9.7 mmol) 6 bzw. 6.5 g (11 mmol) 7 in 150 ml Toluol wird mit 0.4 g *p*-Toluolsulfosäure versetzt und dann 14 h am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wäscht man die Toluolphase mit 10proz. Na-tronlauge sowie mit Wasser neutral und trocknet mit Na_2SO_4 . Nach Abdestillieren des Toluols i. Vak. wird der Rückstand säulenchromatographiert (SiO_2 0.063–0.100 mm, Laufmittel Petrolether $40-60^\circ\text{C}/\text{CHCl}_3$ 5:1, v/v, bzw. 10:1, v/v).

1,1-Bis(4'-brombiphenyl-3-yl)-2-methyl-1-propen (8): Ausb. 4.68 g (93%), Schmp. $161-163^\circ\text{C}$; $R_f = 0.57$. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , TMS_{int}): $\delta = 1.93$ (s, 6 H, CH_3), 7.20–7.26 (m, 2 H, Aryl-H), 7.38–7.60 (m, 14 H, Aryl-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (22.63 MHz, CDCl_3): $\delta = 22.7$ (2 CH_3), 121.5 (2 CBr), 124.9 (2 CH), 128.4 (2 CH), 128.7 (2 CH), 128.9 (4 CH), 129.3 (2 CH), 131.9 (4 CH), 132.1 (C=C), 136.8 (C=C), 139.7 (2 C), 140.2 (2 C), 143.8 (2 C). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 720 \text{ cm}^{-1}$ (m), 760 (s), 795 (m), 805 (s), 845 (s), 1020 (s), 1480 (s), 1605 (m), 2980 (m). — MS (70 eV): $m/z = 516.0100$ [M^+] (50.42%, ber. 516.0088).

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{Br}_2$ (518.3) Ber. C 64.89 H 4.28 Gef. C 64.51 H 4.11

1,1-Bis(4'-brombiphenyl-3-yl)-2-propyl-1-penten (9): Ausb. 4.75 g (75%), Schmp. 158°C ; $R_f = 0.52$. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , TMS_{int}): $\delta = 0.92$ (t, $^3J = 4.4$ Hz, 6 H, CH_3), 1.55 (sext, $^3J = 4.4$ Hz, 4 H, CH_2), 2.23 (t, $^3J = 5$ Hz, 4 H, CH_2), 7.20–7.61 (m, 16 H, Aryl-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (22.63 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.2$ (2 CH_3), 21.8 (2 CH_2), 33.8 (2 CH_2), 121.5 (2 CBr), 124.9 (2 CH), 127.9 (2 CH), 128.7 (2 CH), 128.8 (4 CH), 129.1 (2 CH), 131.9 (4 CH), 138.0 (C=C), 139.8 (2 C), 140.2 (C=C), 140.3 (2 C), 144.1 (2 C). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 760 \text{ cm}^{-1}$ (m), 800 (s), 840 (s), 1020 (s), 1470 (m), 1600 (w), 2980 (s). — MS (70 eV): $m/z = 572.0710$ [M^+] (48.34%, ber. 572.0714).

$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{Br}_2$ (574.4) Ber. C 66.91 H 5.27 Gef. C 67.04 H 5.20

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der [1,1](3,3")-p-Quaterphenylophane 1, 2 und 3: In eine ausgcheizte Apparatur werden unter Argon 0.35 g (14.6 mmol) Magnesium und etwa der zehnte Teil einer Lösung von 5.8 mmol der Cyclisierungskomponente und 0.56 g 1,2-Dibromethan in 50 ml absol. THF gegeben. Zum Anspringen der Grignard-Reaktion wird die Lösung unter Rückfluß erhitzt sowie mit Ultraschall behandelt. Die restliche Lösung tropft man dann innerhalb 2 h zu und erhitzt noch weitere 6 h unter Rückfluß. Anschließend verdünnt man die Reaktionslösung mit 100 ml absol. THF und gibt portionsweise 2.10 g (15.6 mmol) CuCl_2 hinzu. Danach erhitzt man erneut 14 h unter Rückfluß, hydrolysiert mit 50 ml einer ges. NH_4Cl -Lösung, läßt 1 d bei 4°C stehen und filtriert den Feststoff, der sich zwischen organischer und wäßriger

Großflächige Makrocyclen aus *p*-Quaterphenyl-Bauteilen

Phase befindet, ab. Bei **1** wird zur Zerstörung des Ketals nach der Hydrolyse mit je 25 ml ges. NH₄Cl-Lösung und konz. HCl nochmals 6 h unter Rückfluß erhitzt. Der Feststoff wird dann zur Abtrennung von mitausgefallenen Kupfersalzen mit 500 ml verd. Ammoniakwasser gewaschen und zur Abtrennung der Nebenprodukte mit 200 ml CHCl₃ bei Raumtemp. extrahiert. Zur Abtrennung von **2a** bei **2** erhitzt man den restlichen Feststoff nach der Zugabe von 50 ml Toluol unter Rückfluß. Dabei geht **2a** in Lösung, das nach Einengen des Lösungsmittelvolumens auf 1/4 wieder ausfällt. Den abfiltrierten Feststoff kann man wie den Rückstand bei **1** aus Pyridin umkristallisieren. Bei **3** ist die weitere Aufarbeitung aufgrund der besseren Lösungseigenschaften etwas anders: Man zieht den Feststoff nach der Extraktion mit CHCl₃ auf Kieselgel (0.063–0.100 mm) auf, eluiert zunächst die leichter löslichen Nebenprodukte (Laufmittel Petrolether 40–60°C/CHCl₃ 5:1, v/v) und anschließend **3** (Laufmittel CHCl₃). In allen Fällen erhält man farblose Feststoffe.

1,26-Dioxo[1.1](3,3'')-*p*-quaterphenylophan (1): Ausb. 0.13 g (8%), Schmp. >300°C (Zers.). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, TMS_{int}): δ = 7.40–7.88 (m, 28H, Aryl-H), 7.97 (s, 4H, Aryl-H). — IR (KBr): ν = 750 cm⁻¹ (s), 820 (m), 830 (m), 1240 (vs), 1490 (m), 1600 (m), 1670 (vs), 3060 (w). — FAB-MS: m/z = 664.2 [M⁺] (100%, ber. 664.25). — UV (CH₂Cl₂) [nm]: λ_{max} = 299.

1,26-Diisopropyliden[1.1](3,3'')-*p*-quaterphenylophan (2): Ausb. 0.16 g (7.7%), Schmp. >300°C (Zers.). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, TMS_{int}): δ = 1.90 (s, 12H, CH₃), 7.23–7.53 (m, 28H, Aryl-H), 7.63 (s, 4H, Aryl-H). — IR (KBr): ν = 720 cm⁻¹ (s), 760 (m), 780 (m), 810 (s), 840 (s), 1490 (m), 1605 (m), 2960 (w), 3060 (w). — MS (70 eV): m/z = 716.3423 [M⁺] (100%, ber. 716.3442). — UV (CH₂Cl₂) [nm]: λ_{max} = 296.

C₅₆H₄₄ (717.0) Ber. C 93.81 H 6.19 Gef. C 93.35 H 5.90

3,3''-Bis{[1-(biphenyl-3-yl)-2-methyl-1-propenyl]-*p*-quaterphenyl} (2a): Fällt als Nebenprodukt bei der Darstellung von **2** an. Ausb. 0.10 g (4.8%), Schmp. 272–273°C. — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, TMS_{int}): δ = 1.81 (s, 12H, CH₃), 7.20–7.71 (m, 34H, Aryl-H). — IR (KBr): ν = 720 cm⁻¹ (s), 805 (s), 840 (s), 1490 (m), 1600 (m), 2980 (w), 3070 (w). — MS (70 eV): m/z = 718.3560 [M⁺] (100%, ber. 718.3599). — UV (CH₂Cl₂) [nm]: λ_{max} = 256, 301.

C₅₆H₄₆ (719.0) Ber. C 93.55 H 6.45 Gef. C 93.98 H 6.04

1,26-Bis(2-propylpentyliden)[1.1](3,3'')-*p*-quaterphenylophan (3): Ausb. 0.08 g (3.3%), Schmp. 218–219°C. — ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS_{int}): δ = 0.88 (t, ³J = 6 Hz, 12H, CH₃), 1.50 (m, 8H, CH₂), 2.20 (m, 8H, CH₂), 7.15–7.68 (m, 32H, Aryl-H). — IR (KBr): ν = 720 cm⁻¹ (m), 805 (s), 840 (s), 1500 (m), 1595 (m), 2970 (vs), 3040 (w). — FAB-MS: m/z = 828.5 [M⁺] (100%, ber. 828.48). — UV (CH₂Cl₂) [nm]: λ_{max} = 298.

UV-Messungen und Charge-Transfer-Komplexierungsversuche: Die Messungen wurden jeweils in einer 1-cm-Quarzzelle bei 20°C mit CH₂Cl₂ als Lösungsmittel durchgeführt. Aufgrund der Schwerlöslichkeit von **1**, **2** und **3** sind alle Messungen nur qualitativ. Für die UV-Messungen (220–500 nm) wurden ges. Lösungen der einzelnen Komponenten verwandt. Bei den Charge-Transfer-Komplexierungsversuchen wurden die Komplexe durch Sättigung der Acceptor-Lösung [bei Raumtemp. ges. TCNE-Lösung (CH₂Cl₂)] mit dem jeweiligen π-Donor dargestellt. Die Messungen wurden im Bereich 350–700 nm durchgeführt. Das käufliche TCNE wurde vor dem Gebrauch umkristallisiert.

CAS-Registry-Nummern

1: 130201-18-2 / 2: 130201-19-3 / 2 · TCNE: 130201-30-8 / 2a: 130201-29-5 / 2a · TCNE: 130201-32-0 / 3: 130201-20-6 / 3 · TCNE: 130201-31-9 / 4: 40641-71-2 / 5: 130201-21-7 / 6: 130201-22-8 / 7: 130201-23-9 / 8: 130201-24-0 / 9: 130201-25-1 / 10: 130201-26-2 / 11: 130201-27-3 / 12: 130201-28-4 / Ameisensäure-ethylester: 109-94-4 / Isobuttersäure-ethylester: 97-62-1 / 2-Propylvaleriansäure-ethylester: 17022-31-0

- ¹⁾ ^{1a)} Vgl. F. Vögtle, F. Alfter, M. Nieger, E. Steckhahn, S. Mavili, *Chem. Ber.* **124** (1991) 897, voranstehende Mitteilung, sowie ^{1b)} N. Sommer, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* **25** (1966) 2837.
- ²⁾ ^{2a)} J. A. Tucker, K. N. Houk, B. M. Trost, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 5465. — ^{2b)} C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 5525.
- ³⁾ Y. Fujioka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58** (1985) 481.
- ⁴⁾ J. Elks, J. W. Haworth, D. H. Hey, *J. Chem. Soc.* **1940**, 1284.
- ⁵⁾ F. H. Case, *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 426.
- ⁶⁾ W. Blakey, H. A. Scarborough, *J. Chem. Soc.* **1927**, 3004.
- ⁷⁾ F. Krollpfeifer, A. Rosenberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **69** (1936) 469.
- ⁸⁾ ^{8a)} M. S. Kharasch, E. Fields, *J. Am. Chem. Soc.* **63** (1941) 2316. — Vgl. ^{8b)} H. A. Staab, F. Binnig, *Chem. Ber.* **100** (1967) 293.
- ⁹⁾ A. E. Gillam, D. H. Hey, *J. Chem. Soc.* **1939**, 1170.

[299/60]