

Heinz A. Staab und Fritz Binnig

Zur Konjugation in makrocyclischen Bindungssystemen, IX¹⁾

Penta-*m*-phenylen und Deca-*m*-phenylen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 6. September 1966)



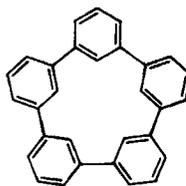
Das wegen seiner sterischen Verhältnisse interessante Penta-*m*-phenylen (2) wurde über 3,3''''-Dibrom-*m*-quinquiphenyl (3) durch Cyclisierung der Di-Grignard-Verbindung mit Kupfer(II)-chlorid dargestellt. Bei der gleichen Reaktion entsteht auch Deca-*m*-phenylen (4). Die spektroskopischen Eigenschaften wurden im Hinblick auf die Struktur dieser Verbindungen untersucht.



Die nicht-ebene Molekelstruktur des Hexa-*m*-phenylens (1)²⁾ wird offenbar durch die Abstoßung zwischen den sechs Wasserstoffatomen im Innern des 18-gliedrigen Rings erzwungen. Daß dennoch Hexa-*m*-phenylen aus 3,3''''-Dibrom-*m*-sexiphenyl durch direkte Cyclisierung der Di-Grignard-Verbindung mit Kupfer(II)-chlorid in 45-proz. Ausbeute erhalten werden konnte, veranlaßte uns, die Synthese des Penta-*m*-phenylens (2) auf dem gleichen Wege zu versuchen.



1



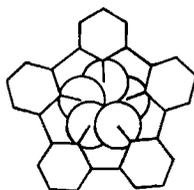
2

Nimmt man für 2 eine planare Struktur an, so ergeben sich schon für das Kohlenstoffskelett beträchtliche Abweichungen der Valenzwinkel von dem normalen Wert 120°. Wie die Abbild. (S. 890) an einer maßstäblichen Zeichnung zeigt, müßten aber in einem planaren Penta-*m*-phenylen die inneren fünf Wasserstoffatome einander bis auf einen HH-Abstand von etwa 1.5 Å genähert sein, wofür wir keine Analogien kennen. Jede Abweichung von der ebenen Anordnung, die zu einer Entlastung von der HH-Abstoßung führen könnte, muß andererseits mit einer zusätzlichen Winkeldeformation

¹⁾ VIII. Mittel.: H. Bräunling, F. Binnig und H. A. Staab, Chem. Ber. 100, 880 (1967), vorstehend.

²⁾ H. A. Staab und F. Binnig, Chem. Ber. 100, 293 (1967); vorläufige Mittel.: H. A. Staab und F. Binnig, Tetrahedron Letters [London] 1964, 319.

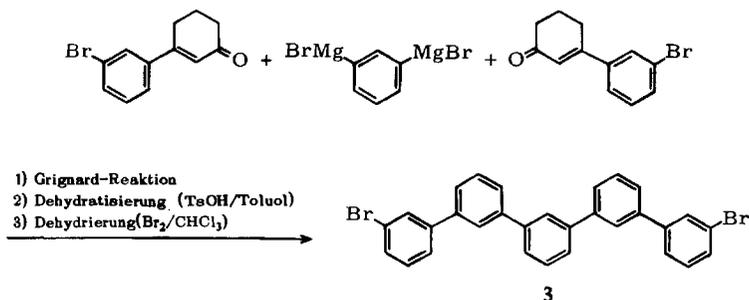
erkauft werden. Welchen Kompromiß die **2**-Molekel in diesem Dilemma findet, war schwierig vorauszusagen und schien uns eine dankbare Fragestellung für eine Röntgen-Strukturanalyse zu sein.



Modell des Penta-*m*-phenylens

Eine Synthese von **2** war noch aus einem zweiten Grunde von Interesse: Im Gegensatz zu **1** und den anderen bisher von uns dargestellten Poly-*m*-phenylenen ist **2** wegen der Ungeradzahligkeit des inneren Ringes formell als ein Kohlenwasserstoff mit nicht-alternierendem π -Elektronensystem aufzufassen. Die SCF-MO-Berechnung³⁾ hat für **2** ergeben, daß hier allerdings im Gegensatz zu anderen nicht-alternierenden Kohlenwasserstoffen die π -Ladungsdichten an allen Kohlenstoffatomen gleich 1 gefunden werden, obwohl die Energierterme der Orbitale wie bei anderen nicht-alternierenden Systemen unsymmetrisch zum Nullniveau liegen. Für die π -Bindungsordnungen der Brückenbindungen und der Bindungen innerhalb der benzoiden Ringe wurden die gleichen Werte berechnet wie bei **1**. Es war nun wichtig zu klären, ob sich auch experimentelle Anhaltspunkte dafür finden ließen, daß das Kriterium Alternanz/Nichtalternanz für Verbindungen des Typs **2** ohne Bedeutung ist.

Zur Synthese von **2** wurde zunächst 3,3''''-Dibrom-*m*-quinquiphenyl (**3**) in Analogie zur Darstellung des 3,3''''-Dibrom-*m*-sexiphenyls²⁾ aus 3-[3-Brom-phenyl]-cyclohexen-(2)-on-(1) und der Di-Grignard-Verbindung des *m*-Dibrombenzols hergestellt:



Überführung von **3** in die Di-Grignard-Verbindung und Umsetzung mit Kupfer(II)-chlorid ergab 3.2% **2** und 2.5% Deca-*m*-phenylen (**4**).

Penta-*m*-phenylen (**2**) kristallisiert aus Cyclohexan/Toluol (3 : 1) in langen Nadeln vom Schmp. 344° (korr.). Im Massenspektrum von **2** zeigt sich gegenüber den Hexa-, Octa- und Deca-*m*-phenylenen ein deutlicher Unterschied: Auch bei **2** sind zwar die Molekelionen ganz vorherrschend, doch sind sowohl der Beitrag des M⁺-Ions (*m/e* = 380, 381, 382, 383) zum Gesamtionenstrom wie auch besonders die relativen Inten-

³⁾ G. Ege und H. Fischer, Tetrahedron [London] 23, 149 (1967).

sitäten der M^{++} -Peaks ($m/e = 190, 190.5, 191, 191.5$) und des M^{+++} -Peaks ($m/e = 126^{2/3}$) deutlich vermindert. Im Vergleich zu den anderen Poly-*m*-phenylenen ist also bei **2** — offenbar als Folge der Ringspannung — die Fragmentierung erleichtert⁴⁾.

Das UV-Spektrum von **2** ähnelt sehr dem des Hexa-*m*-phenylens (**1**)²⁾. Es hat eine unstrukturierte Bande bei $250\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 89250$, in Cyclohexan). — Im IR-Spektrum treten als intensivste Banden wie bei **1** die Ring-Deformationsschwingungsbande bei $700/\text{cm}$ und die γ -CH-Banden, die dem 1.3-Disubstitutions-Typ entsprechen, hervor. Frequenzen und Intensitätsverhältnisse sind jedoch bei diesen Banden ebenso wie auch im Bereich $1400\text{--}1600/\text{cm}$ im Vergleich zu **1** deutlich verändert.

Das Protonenresonanz-Spektrum von **2** in Arsentrichlorid (100 MHz)⁵⁾ läßt sich als AB_2X -System mit $\tau_x = 1.56$, $\tau_B = 2.27$, $\tau_A = 2.46$, $J_{AB} = 7.8\text{ Hz}$ und $J_{BX} = 1.7\text{ Hz}$ analysieren. Es ähnelt also sehr weitgehend dem von **1**)²⁾; daß die inneren Protonen (H_x) bei niedrigerer Feldstärke absorbieren, ist in Übereinstimmung mit unserer früheren Diskussion der Protonenresonanz der Poly-*m*-phenylene^{1,2)}. Da bei **2** nur für die sehr unwahrscheinliche völlig planare Struktur fünf äquivalente innere Protonen anzunehmen sind, ist die beobachtete Äquivalenz der H_x -Atome bei Raumtemperatur bemerkenswert. Messungen bei tieferer Temperatur, bei der eine Nicht-äquivalenz der inneren Protonen zu erwarten ist, scheiterten bisher an der Schwerlöslichkeit von **2**.

In Dimethoxyäthan gibt **2** mit Natrium ein grünes Radikalanion, dessen Elektronen-Spin-Resonanzspektrum wie bei dem **1**-Anion mit der Annahme einer gleichmäßigen Verteilung der Spindichte auf sämtliche Ringe in Übereinstimmung ist. Nach dem vorläufigen Ergebnis der Rekonstruktion des ESR-Spektrums⁶⁾ entspricht die Hauptkopplung mit den zehn äquivalenten Protonen in den *p*-Positionen zu den Brückenbindungen mit 1.83 Gauß der analogen Kopplung im **1**-Anion. Das Verhältnis der beiden kleineren Kopplungen scheint jedoch verändert zu sein, was möglicherweise mit den für **2** zweifellos anzunehmenden Winkeldeformationen und den Abweichungen der C—H-Bindungen aus der Ebene der benzoiden Ringe zusammenhängt.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß **2** trotz der besonderen sterischen Verhältnisse und der Nichtalternanz des π -Elektronensystems in seinen Eigenschaften denen von **1** überraschend ähnlich ist. Über die Molekelstruktur von **2** wird allerdings erst eine Röntgenstrukturanalyse Aufschluß geben können, die begonnen wurde.

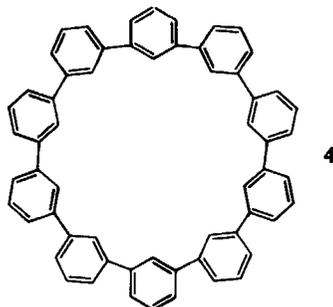
Deca-*m*-phenylen (**4**), das auch aus der Di-Grignard-Verbindung des 3.3'-Dibrombiphenyls mit Kupfer(II)-chlorid neben Hexa- und Octa-*m*-phenylen in etwa 0.1-proz. Ausbeute entstand²⁾, wurde zwar kristallin, aber nicht völlig rein erhalten. Das Massenspektrum weist die gleichen charakteristischen Züge auf wie das des Hexa- und Octa-*m*-phenylens: Auf das M^+ -Ion ($m/e = 760, 761, 762, 763$) entfallen 56.3% des Gesamtionenstroms, das M^{++} -Ion ($m/e = 380, 380.5, 381, 381.5$) tritt mit einer relativen Intensität von 34% auf, und auch der M^{+++} -Peak hat noch eine bemerkens-

4) Einzelheiten s. *H. A. Staab und Ch. Wünsche*, Chem. Ber., in Vorbereitung.

5) Wir danken Herrn Dr. *U. Scheidegger*, Varian Laboratorium Zürich, für die Aufnahme dieses Spektrums.

6) *K. H. Hausser, M. Rawitscher und H. Brunner*, unveröffentlicht. Wir danken Herrn Professor *K. H. Hausser*, Heidelberg, sehr für die Mitteilung dieser Ergebnisse.

werte Intensität von 2.1% (bezogen auf den M^+ -Peak)⁴⁾. Die UV-Absorption ist in Bandenlage und Intensität ($\lambda_{\max} = 251 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 187000$, in Tetrahydrofuran) der des offenkettigen *m*-Deciphenyls⁷⁾ sehr ähnlich.



Beschreibung der Versuche

3.3''''-Dibrom-*m*-quinquiphenyl (3): Aus 64 g (0.27 Mol) *m*-Dibrombenzol wurde unter Stickstoff in 700 ccm Tetrahydrofuran mit 13.2 g (0.54 g-Atom) *Magnesium* die Di-Grignard-Verbindung hergestellt. Dazu ließ man unter Rühren eine Lösung von 135.6 g (0.54 Mol) 3-[3-Brom-phenyl]-cyclohexen-(2)-on-(1) in 300 ccm Tetrahydrofuran eintropfen. Hydrolyse, Wasserabspaltung und Dehydrierung erfolgten analog der früher beschriebenen Synthese des 3.3''''-Dibrom-*m*-sexiphenyls²⁾. Die Säulenchromatographie an basischem Aluminiumoxid wurde aus Cyclohexan vorgenommen. Der Rückstand des Chromatographie-Eluats wurde viermal aus Petroläther (Sdp. 60°) umkristallisiert. Die farblosen Kristalle vom Schmp. 103–104° (Lit.⁸⁾; 104–106°) verloren beim Erhitzen i. Vak. Lösungsmittel und ergaben **3** als hochviskose, glasartige Substanz, die auch bei längerem Stehenlassen nicht wieder kristallisierte: 11.0 g (7.5%).

$C_{30}H_{20}Br_2$ (540.3) Ber. C 66.69 H 3.73 Br 29.58 Gef. C 66.95 H 3.69 Br 29.54

Penta-*m*-phenylen (2) und Deca-*m*-phenylen (4): Aus 14.0 g (26 mMol) **3** und 1.25 g (52 mg-Atom) *Magnesium* wurde unter Stickstoff in 100 ccm Tetrahydrofuran die Di-Grignard-Verbindung hergestellt. Nach Verdünnen mit 500 ccm Tetrahydrofuran wurden 9.0 g (67 mMol) wasserfr. $CuCl_2$ ²⁾ zugesetzt. Es wurde noch 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und dann mit 10 g Ammoniumchlorid und 20 ccm konz. Salzsäure in 200 ccm Wasser hydrolysiert. Nach Zusatz von 1000 ccm Wasser und 1000 ccm Methanol wurde die Fällung abzentrifugiert und mit 200 ccm 50-proz. Aceton extrahiert. Aus der Lösung des Rückstandes in 800 ccm heißem Toluol wurde beim Einengen auf 50 ccm eine farblose Substanz erhalten, die mehrmals aus je 50 ccm Xylol umkristallisiert wurde. **4** wurde so in Kristallen vom Schmp. 385–386° (korr.) erhalten, die nach der massenspektrometrischen Analyse nicht völlig frei von Lösungsmittel und offenkettigen Poly-*m*-phenylenen waren. Ausb. 250 mg (2.5%).

Die Xylol- und Toluol-Mutterlaugen der Kristallisation von **4** wurden auf 25 ccm eingengt und mit heißem Cyclohexan auf 100 ccm aufgefüllt. Beim Abkühlen kristallisierte **2** in 0.5 bis 2 cm langen Nadeln aus, die von ebenfalls ausgeschiedenen Verunreinigungen manuell ausgelesen wurden. Umkristallisieren aus 100 ccm Cyclohexan/Toluol (3 : 1) ergab 324 mg (3.2%) **2** vom Schmp. 343–344° (korr.). **2** wurde durch Sublimation bei $300^\circ/10^{-4}$ Torr analysenrein erhalten: Schmp. 344° (korr.).

$C_{30}H_{20}$ (380.5) Ber. C 94.70 H 5.30 Gef. C 94.86 H 5.46

⁷⁾ A. E. Gillam und D. H. Hey, J. chem. Soc. [London] 1939, 1170; 1941, 364.

⁸⁾ M. Bennett, N. B. Sunshine und G. F. Woods, J. org. Chemistry 28, 2514 (1963).