

Zur inneren Beweglichkeit offenkettiger Oligophenyle

Erich Hammerschmidt und Fritz Vögtle *

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

Eingegangen am 18. Juni 1979

Ausgehend von den für das Dimethylquinquephenyl **1** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachteten zwei Methylsignalen werden verschiedene methylsubstituierte Quinquephenyle hinsichtlich ihrer konformativen Beweglichkeit und ihrer chiralen Eigenschaften studiert: **1**, **4** und **5** zeigen eine Koaleszenz der Methylabsorptionen bei höherer Temperatur, während die Methylsignale von **2** und **3** bei Raumtemperatur nicht aufgespalten sind. Mit Bezug auf die experimentellen Befunde werden Diastereomeren- und Enantiomeren-Bildung in Quinquephenylen allgemein erörtert.

Dynamic Stereochemistry of Open Chain Oligophenyl Compounds

Induced by the two methyl $^1\text{H-NMR}$ singulets observed for the dimethylquinquephenyl **1**, several methyl-substituted quinquephenyl hydrocarbons have been studied concerning their conformational mobility and concerning their chiral properties: **1**, **4** and **5** show coalescence of the methyl absorptions at higher temperature, whereas the methyl signals of **2** and **3** only consist of singulets at room temperature. The occurrence of diastereomers and enantiomers in quinquephenyls is discussed in view of the experimental observations.

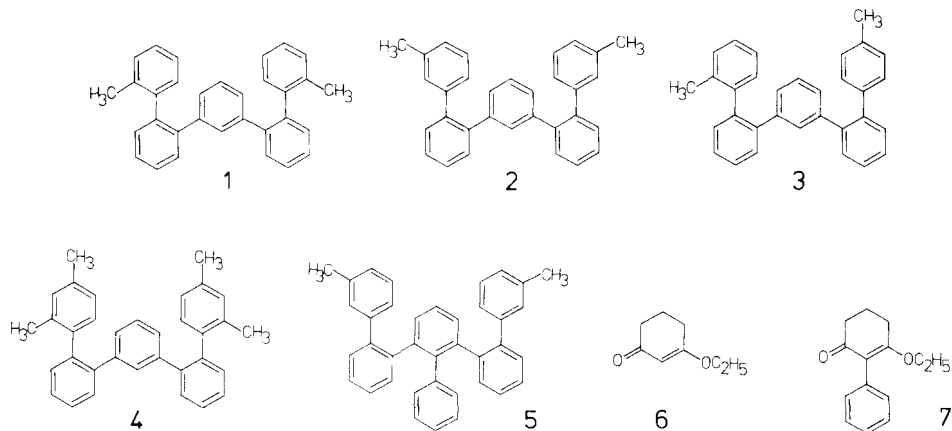
Während über die konformative Beweglichkeit von Oligomethylen-Ketten und Biphenylen reichliches Erfahrungsmaterial vorliegt¹⁾, ebenso über ihre mögliche Chiralität, sind Oligophenyle in dieser Hinsicht kaum untersucht²⁾. Durch geeignete Substitution lassen sich aber auch von diesen wertvolle Informationen über ihre statische und dynamische Stereochemie erhalten.

Anstoß für diese Arbeit gab der zunächst unerwartete Befund, daß das bisher nicht beschriebene 2,2''''-Dimethyl-1,1':2',1'':3'',1''':2''',1''''-quinquephenyl (**1**) im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei Methyl-Singulettssignale aufweist ($\delta = 1.78, 1.88$).

Um zu prüfen, ob diastereomere Konformere mit nichtäquivalenten Methylgruppen vorliegen, wurden die *m,m*''''- bzw. *o,p*''''- bzw. *o,p,o*''''',*p*''''-substituierten Quinquephenyle **2–4** und das zusätzlich phenyl-substituierte Quinquephenyl **5** z. T. erstmals synthetisiert³⁾, die gleichfalls Methylgruppen als DNMR-Sonden enthalten. Nach Molekülmodellbetrachtungen sollten sie ähnliche oder geringere Rotationsbehinderungen wie **1** aufweisen.

1. Synthesen

Die Synthese von **1–4** folgte der Woodsschen Darstellung des unsubstituierten *o,m,o*-Quinquephenyls⁴⁾. Ausgehend von 3-Ethoxy-2-cyclohexen-1-on (**6**) erfolgt zweimalige Umsetzung mit den metallierten Methylbiphenylen, wobei statt der Grignard-



jeweils die entsprechenden Aryllithium-Verbindungen eingesetzt wurden. Anders als in den Arbeiten von *Woods* wurden diese nicht mit metallischem Lithium, sondern unter Verwendung von Butyllithium dargestellt. Ebenso wurde nicht mit Pd/C, sondern mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) dehydriert (siehe Exp. Teil). Zur Darstellung des bisher unbekanntnen **5** wurde analog von 3-Ethoxy-2-phenyl-2-cyclohexen-1-on⁵⁾ (**7**) ausgegangen.

2. ¹H-NMR-Befunde

Beide in *o,o''''*-Position methyl-substituierten Quinquephenyle (**1** und **4**) zeigen im ¹H-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur zwei Singulett-Signale für die *ortho*-CH₃-Gruppen; bei höherer Temperatur wird Koaleszenz der *o*-CH₃-Signale erhalten ($\Delta\zeta_c^\ddagger$ -Werte s. Tab.). Die Signale der *m,m''''*, und *p,p''''*-CH₃-Gruppen in **2** und **4** sind hingegen bei Raumtemperatur ebensowenig aufgespalten wie die beiden Signale der *o,p''''*-CH₃-Gruppen in **3**. Dagegen zeigen die beiden *m,m''''*-Methylgruppen von **5** bei Raumtemperatur zwei scharfe Absorptionen, von denen ein Signal um 0.20 ppm gegenüber **2** nach höherer Feldstärke verschoben ist.

3. Zur Stereochemie der offenkettigen Quinquephenyle

Jedes Quinquephenyl-System besitzt, ganz gleich wie die Phenylene miteinander verknüpft sind, 4 mögliche Chiralitätsachsen mit jeweils 2 unterscheidbaren Konformeren. Dies führt zu maximal $2^4 = 16$ Enantio- bzw. Diastereomeren. Diese maximale Anzahl wird sich aber zum einen aufgrund kleiner Rotationsbarrieren in der Praxis verringern; zum anderen vermindert sich die Zahl, wenn einzelne aromatische Ringe *C*₂-Symmetrie in bezug auf ihre Ringverknüpfungsachse aufweisen. Beide Effekte können jedoch synthetisch einerseits durch entsprechende Verknüpfung der Aromatenkerne miteinander, andererseits durch geeignete Substitution der Phenylkerne aufgefangen werden. Die Anzahl der theoretisch beobachtbaren Chiralitätsachsen beträgt also $n = 4$ minus der Anzahl der Benzolkerne mit *C*₂-Symmetrie zur Phenylverbindungsachse.

Die Anzahl der Enantio- bzw. Diastereomeren verringert sich ferner um je ein Konformationsisomeres pro zwei Chiralitätsachsen, wenn *meso*-Strukturen möglich sind.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten *o,m,o*-Quinquephenyle **1**, **2**, **4**, **5** weisen demnach vier, **3** drei Chiralitätsachsen auf. Da erstere symmetrisch substituiert sind, treten zwei *meso*-

Konformere auf, die die theoretische Konformerenzahl auf 14 verringern. Bei **3** hingegen fehlt die Chiralitätsachse a_2 ; es verbleiben 8 Konformere.

Sind dies die theoretischen Vereinfachungen, so kommen in der Praxis, wie erwähnt, weitere hinzu: In den Verbindungen **1–4** ist das „Einfrieren“ der Rotationen um die Chiralitätsachsen i_1 und i_2 selbst bei -90°C nicht möglich. Dies bedeutet für **3**, daß nur eine beobachtbare Chiralitätsachse bleibt, die zu zwei $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nicht unterscheidbaren Enantiomeren führt. Für **1** und **4** ergeben sich drei verschiedene Konformere. Da die beiden Enantiomeren jedoch nur ein Signal zeigen, erhält man für die *ortho*-Methylgruppen jeweils zwei Singulets.

Bei dem phenyl-substituierten Quinquephenyl **5** liegen die Verhältnisse ähnlich, jedoch weisen durch die Substitution hier die beiden inneren Chiralitätsachsen i_1 und i_2 eine höhere Rotationsbarriere auf, während sich eine gehinderte Rotation um die Achsen a_1 und a_2 bei Raumtemperatur erwartungsgemäß nicht beobachten läßt. Der Unterschied zu **2**, das nur ein $^1\text{H-NMR}$ -Signal für beide *m*-Methylgruppen zeigt, wird deutlich. Allein durch die Phenylsubstitution wird dieser Effekt hervorgerufen, der verständlicher wird, wenn man **5** als Kombination zweier *o*-Quaterphenylsysteme betrachtet.

Die aufgespaltenen Methyl-Signale zeigen also Diastereomerie an. Da Diastereomere energetisch ungleich sind, weicht das Intensitätsverhältnis der Signale bei **1, 4** und **5** von der statistischen Verteilung 1:1 mehr oder weniger stark ab; auf diastereomere Gemische weisen auch die z. T. unscharfen Schmelzpunkte dieser Verbindungen hin (s. Tab.).

Bromierung von **1** zur Bis(brommethyl)-Verbindung sollte eine weitere Aufspaltung der diastereotopen Benzylprotonen erwarten lassen⁶⁾; $^1\text{H-NMR}$ -Messungen zeigten noch bei -100°C keine Aufspaltung.

Die in dieser Arbeit untersuchte stereochemische Problematik von Oligophenolen mit mehreren Chiralitätsachsen entspricht formal derjenigen, die bei Molekülen mit mehreren Chiralitätszentren (z. B. Zuckern) auftritt. Dynamische Effekte und andere Symmetrieverhältnisse erschweren gegenüber letzteren z. T. ihr Erkennen. Die Methylgruppen erweisen sich hierbei als geeignete DNMR-Sonden.

Experimenteller Teil

Allgemeine Darstellungsweise der Quinquephenyle 1–5: Jeweils 36 mmol der entsprechenden 2'-Iod(di)methylbiphenyle⁷⁾ in 50 ml trockenem Ether werden bei 0°C unter Rühren und N_2 -Atmosphäre mit 40 mmol einer 15proz. Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan versetzt. Bei gleicher Temp. werden 36 mmol 3-Ethoxy-2-cyclohexen-1-on (**6**) bzw. dessen 2-Phenylanaloges **7** in 50 ml trockenem Ether (Benzol) zugetropft und das Reaktionsgemisch anschließend 1 h zum Sieden erhitzt. Nach der Hydrolyse mit 100 ml 10proz. Schwefelsäure werden die Produkte durch ausgiebige Wasserdampfdestillation von leichterflüchtigen Nebenprodukten befreit, in Ether aufgenommen, mit NaHCO_3 -Lösung und Wasser neutral gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingengt. Die erhaltenen braunen Öle (das Zwischenprodukt von **5** kristallisiert) werden ohne weitere Reinigung erneut mit den entsprechenden, lithiierten 2'-Iod(di)methylbiphenolen umgesetzt. Dabei werden die gleichen Bedingungen und Mengenverhältnisse wie im ersten Fall angewandt; lediglich bei der Darstellung von **5** wird 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach analoger Reinigung und Aufarbeitung werden die öligen (**1, 3, 4**) bzw. kristallisierten (**2, 5**) Rohprodukte mit einem leichten Überschuß an DDQ in 200 ml trockenem Toluol 5 h unter Rückfluß erhitzt. Die unlöslichen Bestandteile wer-

den abfiltriert, die Filtrate eingengt und an einer Kieselsäule (2 × 30 cm, Macherey, Nagel & Co., Düren, 0.063–0.1 mm) mit Benzol/Petrolether 50–70 °C (1:1) gereinigt. Die Produkte fallen aus Benzol/Ethanol als farbl. Kristalle an. Ausbeuten und Daten siehe Tab.

Tab.: Ausbeuten, Schmelzpunkte, Analysen und ¹H-NMR-Daten der synthetisierten Quinquephenyle

Nr.	Ausb. [%]	Schmp. [°C] (Benzol/ Ethanol)	Summenformel (Molmasse)	Analyse	
				C	H
1	38	122–123	C ₃₂ H ₂₆ (410.6)	Ber.	93.62 6.38
				Gef.	93.99 6.41
2	43	177–178	C ₃₂ H ₂₆ (410.6)	Ber.	93.62 6.38
				Gef.	93.91 6.40
3	24	145–146	C ₃₂ H ₂₆ (410.6)	Ber.	93.62 6.38
				Gef.	93.65 6.36
4	31	119–125	C ₃₄ H ₃₀ (438.6)	Ber.	93.11 6.89
				Gef.	93.43 6.84
5	3.5	149–158	C ₃₈ H ₃₀ (486.7)	Ber.	93.79 6.21
				Gef.	94.12 6.34

Nr.	¹ H-NMR (δ-Werte, CDCl ₃ / TMS _{int.} , 90 MHz)	Intensitäts- verhältnis (CH ₃)	T _c [°C]	Δν [Hz]	ΔG _c [*]
					[kJ/mol] (kcal/mol)
1	1.78,	53:47	50	9	71.1 (17.0)
	1.88 (<i>o</i> -CH ₃)				
2	2.29 (<i>m</i> -CH ₃)	56:44	43	10	69.0 (16.5)
3	1.87 (<i>o</i> -CH ₃), 2.33 (<i>p</i> -CH ₃)				
4	1.73, 1.84 (<i>o</i> -CH ₃), 2.31 (<i>p</i> -CH ₃)	52:48	82	18	76.1 (18.2)
5	2.09, 2.29 (<i>m</i> -CH ₃)				

Literatur

- Übersichten: *J. Dale*, Stereochemie und Konformationsanalyse, Verlag Chemie, Weinheim 1978; *E. L. Eliel*, Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, Verlag Chemie, Weinheim 1966; *K. Mislow*, Einführung in die Stereochemie, Verlag Chemie, Weinheim 1972; vgl. auch *W. Theilacker* und *H. Böhm*, Angew. Chem. **79**, 232 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 251 (1967).
- G. Wittig* und *G. Lehmann*, Chem. Ber. **90**, 875 (1957); vgl. auch *G. Wittig* und *G. Klar*, Liebigs Ann. Chem. **704**, 91 (1967); *R. K. Haynes*, *H. Heß* und *H. Musso*, Chem. Ber. **107**, 3733 (1974); *H. Heß* und *H. Musso*, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 431; Wir danken Herrn Prof. *Musso* für die Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse.
- F. Vögtle* und *E. Hammerschmidt*, Angew. Chem. **90**, 293 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 268 (1978); *E. Hammerschmidt* und *F. Vögtle*, Chem. Ber. **112**, 1785 (1979).
- G. F. Woods*, *A. L. v. Artsdale* und *F. T. Reed*, J. Am. Chem. Soc. **72**, 3221 (1950).
- H. Born*, *R. Pappo* und *J. Szmuszkowicz*, J. Chem. Soc. **1953**, 1779.
- W. L. Meyer* und *R. B. Meyer*, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2170 (1963); *E. Weber* und *F. Vögtle*, Chem. Ber. **109**, 1803 (1976).
- E. Hammerschmidt* und *F. Vögtle*, Chem. Ber. **113**, 1125 (1980), nachstehend.