

Neue helicale Kohlenwasserstoffe, IV<sup>1)</sup>**Benzo[2.2]metacyclophan, ein Triphenylenicen**

Erich Hammerschmidt und Fritz Vögtle \*

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

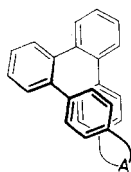
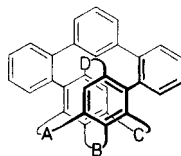
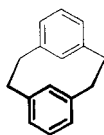
Eingegangen am 18. Juni 1979

Die Titelverbindung **19** wird ausgehend von 3-Methyl-2-cyclohexen-1-on (**12**) synthetisiert. Ihre Eigenschaften werden im Hinblick auf die erwartete Helicität erörtert.

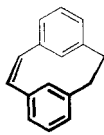
**New Helical Hydrocarbons, IV<sup>1)</sup>****Benzo[2.2]metacyclophane, A Triphenylenicene**

A synthesis for the title compound **19** starting with 3-methyl-2-cyclohexen-1-one (**12**) is described. The properties of **19** are discussed in respect to the expected helicity.

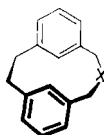
Im Rahmen unserer Versuche, neue helicale Kohlenwasserstoffgerüste aufzubauen, die anders als die Helicene nicht nur kondensierte Aromaten enthalten, haben wir bislang die als „Phenylenicene“ charakterisierten Vertreter **1–5** synthetisiert<sup>1)</sup>. Das im Mittelpunkt dieser Arbeit stehende, einfachste Triphenylenicen **19** unterscheidet sich

1: A = CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>2: A, C, D = H, H; B = CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>3: B, C, D = H, H; A = CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>4: B, D = H, H; A, C = CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>5: A, B, C = H, H; D = CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>

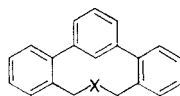
6



7



8: X = S

9: X = SO<sub>2</sub>

10: X = S

11: X = SO<sub>2</sub>



Das Molekül **19** sollte nach den  $^1\text{H-NMR}$ -Befunden und nach Molekülmodellen in einer starren helicalen Konformation fixiert sein und demnach in Enantiomere gespalten werden können. Qualitative Trennversuche mit dem für kondensierte Kohlenwasserstoffe und Cyclophane bewährten TAPA<sup>9)</sup> auf Dünnschichtfolien führten indes nicht zum Erfolg. Dies war aufgrund der Beobachtung zu erwarten, daß die Umsetzung von **19** mit TAPA keine Farbintensivierung<sup>1)</sup> hervorruft, wie sie etwa für kondensierte Kohlenwasserstoffe (Helicene) üblich ist.

Im Gegensatz zum starren Triphenylenicen-Kohlenwasserstoff **19** zeigt die Protonenresonanz der um ein Ringglied erweiterten heterocyclischen Triphenylenicene **17** und **18** deutliche Temperaturabhängigkeit. Bei Raumtemperatur findet man für die  $\text{CH}_2$ -Protonen von **17** ein Singulett, für das Sulfon **18** ein etwas verbreitertes AB-System. Wie in den verwandten Ringsystemen **10**, **11**<sup>10)</sup> ergibt sich also auch hier eine konformative Versteifung beim Übergang vom Sulfid zum Sulfon. Die temperaturabhängigen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen für die  $\text{CH}_2$ -Protonen von **17** beim Kühlen Aufspaltung zum AB-System [ $T_c = -7^\circ\text{C}$ ,  $\Delta G_c^\ddagger = 54.8 \text{ kJ/mol}$  (13.1 kcal/mol)], während die  $\text{CH}_2$ -Absorption des Sulfons **18** beim Erwärmen in ein Singulett übergeht [ $T_c = 51^\circ\text{C}$ ,  $\Delta G_c^\ddagger = 67.8 \text{ kJ/mol}$  (16.2 kcal/mol)].

Man erhält also das interessante Ergebnis, daß beim Ersatz der *Ethanobrücke* in **8**, **9** durch einen *o*-Phenylenring in **17**, **18** die Ringinversionsschwellen unverändert bleiben. Dieser Befund sollte auch auf den Ersatz von *Ethenobrücken* durch *o*-Phenylen übertragbar sein; Untersuchungen an weiteren geeigneten Ringverbindungen müssen die Zuverlässigkeit und Grenzen dieser Hypothese erweisen. Für die noch unbekanntes [3.2]Metacyclophan-monoene können aber aufgrund obiger Erkenntnisse mit großer Wahrscheinlichkeit sehr ähnliche Umklappbarrieren vorhergesehen werden.

## Experimenteller Teil

*2-Amino-3'-methylbiphenyl*: 75.0 g (350 mmol) 2-Nitro-3'-methylbiphenyl<sup>11)</sup> werden in 600 ml Ethanol mit einer Spatelspitze Raney-Nickel versetzt und bei  $70^\circ\text{C}$  72.0 g 85proz. Hydrazinhydrat langsam zugegropft. Nach Abklingen der  $\text{N}_2$ -Entwicklung wird eine weitere Spatelspitze Raney-Nickel zugegeben und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Der Katalysator wird abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingeeengt. Destillation bei  $115 - 118^\circ\text{C}/2 \text{ Torr}$  ergibt 55.0 g (86%) hellgelbes Öl, das ohne weitere Reinigung umgesetzt wurde<sup>12)</sup>.

*2-Iod-3'-methylbiphenyl*: 120.5 g (660 mmol) 2-Amino-3'-methylbiphenyl werden mit 1.6 l Wasser und 180 ml konz. Salzsäure versetzt und die Suspension bei  $0 - 5^\circ\text{C}$  mit 47.5 g (660 mmol) Natriumnitrit in 110 ml Wasser diazotiert. Die kalte Diazoniumsalzlösung wird rasch zu einer Lösung von 208.0 g (1250 mmol) Kaliumiodid und 4.50 g (18.0 mmol) Iod in 400 ml Wasser gegeben. Nachdem die Reaktion bei  $30^\circ\text{C}$  vollständig abgeklungen ist, wird das gebildete Öl abgetrennt, mit verd. Natronlauge und Wasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, i. Vak. eingeeengt und über eine 50-cm-Vigreux-Kolonne bei  $130 - 150^\circ\text{C}/2 \text{ Torr}$  grob destilliert: 108 g (56%) eines durch Iod rötlich gefärbten Öls<sup>12)</sup>.

*3,3''-Dimethyl-1,1':2',1''-terphenyl (15)*: 40.0 g (136.0 mmol) des rohen 2-Iod-3'-methylbiphenyls in 150 ml absol. Ether werden unter Stickstoff bei  $0^\circ\text{C}$  mit 83 ml (136.0 mmol) 15proz. Butyllithiumlösung in n-Hexan versetzt. Hierzu wird bei gleicher Temp. eine Lösung von 15.5 g (141.0 mmol) 3-Methyl-2-cyclohexen-1-on (**12**) in 100 ml absol. Ether getropft. Nach 1 h Rückflußsieden wird mit 200 ml 10proz. Schwefelsäure hydrolysiert und das Produkt durch aus-

giebige Wasserdampfdestillation von leichter flüchtigen Nebenprodukten befreit. Das zurückbleibende Öl wird mit Ether aufgenommen, mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser neutral gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingeengt. Zur Dehydrierung wird mit 23.8 g (105 mmol) DDQ in 300 ml absol. Toluol unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird zur Trockne eingeengt, mit Benzol/Petrolether 50–70°C (1:1) aufgenommen und an einer kurzen Kieselgelsäule gereinigt: 18.6 g (53%) eines DC-einheitlichen Öls mit  $R_F$ -Wert 0.29 (DC-Alufolie Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, Merck, Cyclohexan).

<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int.}}$ ):  $\delta = 2.19$  (s, 6H, *m*-CH<sub>3</sub>), 6.67–7.40 (m, 12 Aryl-H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}$  Ber. 258.1408 Gef. 258.1384 (MS)

*3,3''-Bis(brommethyl)-1,1':2',1''-terphenyl (16)*: 2.50 g (9.7 mmol) **15** und 4.50 g (25.3 mmol) *N*-Bromsuccinimid werden in 250 ml absol. Dichlormethan nach Zugabe einer Spatelspitze Azobis(isobutyronitril) 16 h mit einer 200-W-Glühlampe unter Rückfluß erhitzt. Die i. Vak. eingeengte Mischung wird in Benzol aufgenommen und an einer kurzen Kieselgelsäule gereinigt. Nach Einengen des Eluats i. Vak. werden 3.70 g (96%) gelbliches Öl erhalten, das laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ca. 70% **16** enthält. Es wird als Rohprodukt weiterverarbeitet.

*2-Thia[3](3,3'')-1,1':2',1''-terphenylophan (17)*: Zu 1.2 l siedendem Benzol/Ethanol-Gemisch (2:1) in einer 3C-VP-Apparatur<sup>13)</sup> werden 2.50 g (6.30 mmol) rohes **16** in 150 ml Benzol, 475 mg (6.30 mmol) Thioacetamid in 150 ml Benzol/Ethanol (10:1) und 780 mg (13.9 mmol) Kaliumhydroxid in 150 ml Ethanol/Wasser (50:1) unter starkem Rühren innerhalb von 8 h simultan getropft. Nach Beendigung der Zugabe wird noch eine weitere Stunde unter Rückfluß erhitzt. Die zur Trockne eingeengte Reaktionsmischung wird in Benzol/Petrolether 50–70°C (1:10) aufgenommen und an einer Kieselgelsäule (2 × 30 cm, Macherey, Nagel & Co., Düren, 0.063–0.1 mm) gereinigt. Das eingeengte Filtrat wird mit wenig Aceton versetzt: 500 mg (28%, bez. auf rohes **16**) farbl. Kristalle mit Schmp. 146–147°C. Das Sulfid ist DC-einheitlich:  $R_F = 0.71$  [DC-Alufolie Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, Merck, Cyclohexan/Aceton (4:1)].

<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int.}}$ ):  $\delta = 3.59$  (s, 4H, –CH<sub>2</sub>–), 6.08 (m, 2 Aryl-H), 6.97–7.73 (m, 10 Aryl-H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{S}$  Ber. 288.0973 Gef. 288.0934 (MS)

*2-Thia[3](3,3'')-1,1':2',1''-terphenylophan-2,2-dioxid (18)*: 540.0 mg (1.87 mmol) **17** werden in Toluol/Eisessig (1:2) gelöst, mit 4 ml 30proz. Wasserstoffperoxid versetzt und 6 h auf 80°C erhitzt. In der Kälte erhält man 533.0 mg (89%) farbl. Kristalle mit Schmp. 259°C.

<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int.}}$ ):  $\delta = 3.89, 4.27$  (AB-System,  $J_{\text{AB}} = 13$  Hz, 4H, –CH<sub>2</sub>–), 6.13 (m, 2 Aryl-H), 7.29–7.92 (m, 10 Aryl-H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$  (320.3) Ber. C 74.97 H 5.03 Gef. C 75.13 H 4.95 Molmasse 320 (MS)

*[2](3,3'')-1,1':2',1''-Terphenylophan (19)*: 340 mg (1.06 mmol) **18** werden bei 550°C/1 Torr pyrolysiert. Das Pyrolysat wird an bas. Aluminiumoxid (Woelm, Akt.-St. I) mit Benzol/Petrolether 50–70°C (1:2) gereinigt und aus Ethanol umkristallisiert: 157 mg (58%) farbl. Kristalle mit Schmp. 135°C.

<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int.}}$ ):  $\delta = 2.01, 3.17^{14)}$  (AA'BB'-System,  $J_{\text{AB}} = 9$  Hz<sup>14)</sup>, 4H, –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–), 5.44 (m, 2 Aryl-H), 6.98–7.80 (m, 10 Aryl-H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}$  (256.3) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 93.92 H 6.47 Molmasse 256 (MS)

**Literatur**

- 1) III. Mitteil.: *E. Hammerschmidt* und *F. Vögtle*, Chem. Ber. **112**, 1785 (1979); vgl. auch *W. Bieber* und *F. Vögtle*, ebenda **112**, 1919 (1976).
- 2) *H. Blaschke* und *V. Boekelheide*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 2747 (1967); *H. Blaschke*, *C. E. Ramsey*, *I. Calder* und *V. Boekelheide*, ebenda **92**, 3675 (1970).
- 3) Ein intraanular methyl-substituiertes 2-Thiabenzo[3.2]metacyclophan wurde unter anderer Thematik beschrieben: *R. H. Mitchell* und *J. S.-H. Yan*, Can. J. Chem. **55**, 3347 (1977).
- 4) *T. Sato*, *M. Wakabayashi*, *M. Kainosho* und *K. Hata*, Tetrahedron Lett. **1968**, 4185; *T. Sato*, *M. Wakabayashi*, *K. Hata* und *M. Kainosho*, Tetrahedron **27**, 2737 (1971).
- 5) *S. Natelson* und *S. P. Gottfried*, J. Am. Chem. Soc. **61**, 1001 (1939).
- 6) *F. Vögtle*, Angew. Chem. **81**, 258 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 274 (1969). Neues Beispiel: *N. Kato*, *Y. Fukazawa* und *S. Ito*, Tetrahedron Lett. **1979**, 1113.
- 7) *E. Hammerschmidt*, *W. Bieber* und *F. Vögtle*, Chem. Ber. **111**, 2445 (1978); vgl. auch *H. Singh* und *A. S. Cheema*, Ind. Chem. Soc. **53**, 682 (1976).
- 8) Übersicht: *F. Vögtle* und *P. Neumann*, Angew. Chem. **84**, 75 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 73 (1972).
- 9) *M. S. Newman* und *W. B. Lutz*, J. Am. Chem. Soc. **78**, 2469 (1956); *P. Block jr.* und *M. S. Newman*, Org. Synth. Coll. Vol. V, S. 1031, Wiley, New York 1973; vgl. auch *T. Sato*, *S. Akabori*, *M. Kainosho* und *K. Hata*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **41**, 218 (1968).
- 10) *F. Vögtle* und *L. Schunder*, Liebigs Ann. Chem. **721**, 129 (1969).
- 11) *D. H. Hey*, *S. Orman* und *G. H. Williams*, J. Chem. Soc. **1965**, 101.
- 12) *E. Hammerschmidt*, Diplomarbeit, Univ. Bonn 1978.
- 13) *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.; vgl. hierzu *E. Hammerschmidt*, *H. Schlütter* und *F. Vögtle*, J. Chem. Res. (S.) **1980**, im Druck.
- 14) AB-Annäherung.

[217/79]