

Neue helikale Kohlenwasserstoffe, V<sup>1)</sup>

## Zweifach verklammerte Pentaphenylenicene

Erich Hammerschmidt und Fritz Vögtle\*

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

Eingegangen am 26. Februar 1980

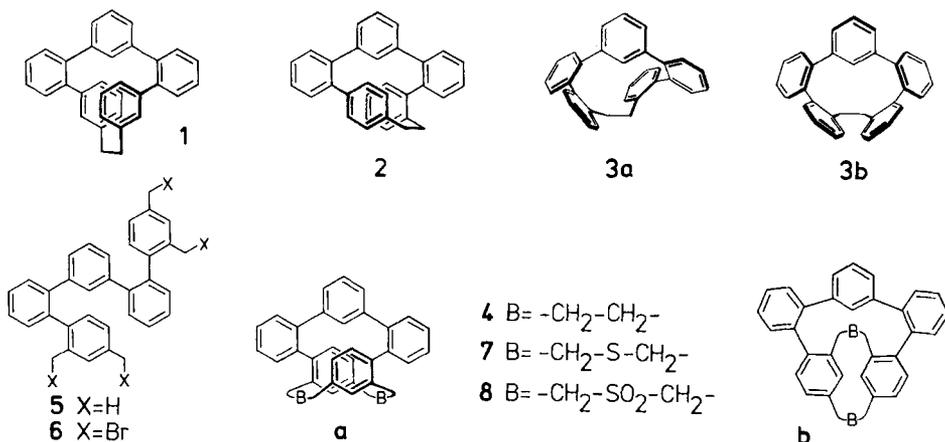
Synthese und Eigenschaften der in 2,2''''- einfach und in 2,4''''; 4,2''''-Stellung zweifach verklammerten Pentaphenylenicene **3** und **4** werden beschrieben. Spektroskopische Befunde legen helikale Gerüststrukturen nahe. Bei der Synthese des Bis-sulfids **11** entstehen die helikale (**11a**) und die isomere symmetrische Molekülform (**11b**) nebeneinander.

New Helical Hydrocarbons, V<sup>1)</sup>

## Double Clamped Pentaphenylenicenes

The synthesis and properties of the pentaphenylenicenes **3** and **4** clamped singly in the 2,2''''- and twice in the 2,4''''; 4,2''''-positions, are reported. Spectroscopic results lead to the assumption of helically wound hydrocarbon skeletons. In the course of the synthesis of the bis-sulfide **11** a symmetric isomer (**11b**) apart from a helical one (**11a**) seems to be formed.

Von den durch Verbrückung an den Enden möglichen *o,m,o*-Quinquephenyl-Kohlenwasserstoffen haben wir bisher die einfach verklammerten Phenylenicene **1** und **2** synthetisiert<sup>1)</sup>. Während **1** bei Raumtemperatur konformativ beweglich ist, liegt **2** in einer konformationsstabilen Helix vor.



Wir beschreiben nun erstmals ein zweifach verklammertes Phenylenicen **4**, das wegen der doppelten Verklammerung starrer als **1** und **2** ist und keinen konformativen Spielraum mehr besitzt.

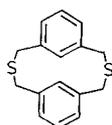
Daneben wurde – auch zu Vergleichszwecken – das Pentaphenylenicen **3** dargestellt, dessen Stereochemie als die eines in *o,o''''*-Stellung nur einfach verbrückten *o,m,o*-Quinquephenyls interessant erschien. Nach Molekülmodellbetrachtungen sollte es zwar helikal, jedoch als Helix mit großer Ganghöhe vorliegen, bei der die endständigen *o*-Phenylenringe nicht Phan-artig („face-to-face“) in parallelen Ebenen übereinander liegen. Vielmehr sollte die  $CH_2 - CH_2$ -Brücke in **3** eine anticlinale (*ac*-) Konformation einnehmen, wobei die Ebenen der *o*-Phenylenkerne im Winkel von etwa  $120^\circ$  zueinander stehen. Wie für die  $2,4'''';4,2''''$ -verbrückten Cyclen kann auch hier eine symmetrische Struktur nicht von vornherein ausgeschlossen werden.

## 1. Synthesen

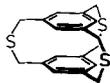
Das Pentaphenylenicen **3** ist analog zu **1** und **2** erhältlich<sup>2)</sup>, indem statt  $3,3''''$ - bzw.  $2,4''''$ -Dimethyl- $1,1':2',1'':3'',1''':2''',1''''$ -quinquephenyl die  $2,2''''$ -Dimethylverbindung als Ausgangsmaterial eingesetzt wird. Zur Synthese von **4** wurde analog das Tetramethylquinquephenyl **5**<sup>3)</sup> dargestellt, dessen vierfache NBS-Bromierung in Dichlormethan die Tetrakis(brommethyl)-Verbindung **6** liefert. Die Umsetzung des Rohprodukts von **6** (ca. 56proz. rein) mit Thioacetamid<sup>4)</sup> führt zum cyclischen Bis-sulfid **7**, dessen Sulfon **8** der Pyrolyse bei  $650^\circ C/5 \times 10^{-5}$  Torr unterworfen wird, wobei **4** anfällt.

## 2. Zur Konfiguration von **3** und **4**

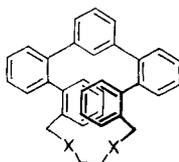
Wenngleich Modellbetrachtungen der Cyclisierung von **6** zu **7** eher für die Bildung des helikalen Produkts sprechen, konnte nicht ausgeschlossen werden, daß eine unerwünschte konstitutionsisomere, symmetrische  $2,2'''';4,4''''$ -Verklammerung (zu **7b**, s. u.) erfolgt. Eine kurze Brücke zwischen den  $2,2''''$ -Positionen sollte allerdings vom mittleren *m*-Phenylenkern sterisch stark behindert werden. – Die beiden denkbaren Isomeren **7a**, **b** können auch als Abkömmlinge des  $2,11$ -Dithia[3.3]metacyclopfans (**9**)<sup>5)</sup> aufgefaßt werden, aus dem sie durch unsymmetrisches bzw. symmetrisches Anbringen einer starren *m*-Terphenyl-Kette hervorgehen.



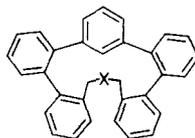
9



10



11 X=S  
12 X=SO<sub>2</sub>



13 X=S  
14 X=SO<sub>2</sub>

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des DC-einheitlichen Bis-sulfids **7** (Abb. 1) zeigt für die Benzylprotonen lediglich zwei Signale, die den *para*- bzw. *ortho*-ständigen Methylengruppen zugeordnet werden müssen. Die zu erwartende Aufspaltung zum AB-Muster

bleibt ebenso aus wie beim Trithia[3.3.3](1,3,5)cyclophan (**10**)<sup>6)</sup>, dessen konformative Beweglichkeit der  $CH_2-S-CH_2$ -Brücken selbst bei  $-110^\circ\text{C}$  kein AB-System erkennen läßt<sup>7)</sup>. Das hochfeldverschobene Quartett der  $H_g/H_f$ -Protonen sowie das tieffeldverschobene Signal aromatischer Protonen lassen auf die gewünschte helikale Verklammerung (**7a**) schließen. Eine analoge Hochfeldverschiebung war bei der Helix **2** beobachtet worden. Das bei tiefer Feldstärke auftretende Signal kann den zwischen den Brücken befindlichen *meta*-Protonen  $H_m$  zugeordnet werden.

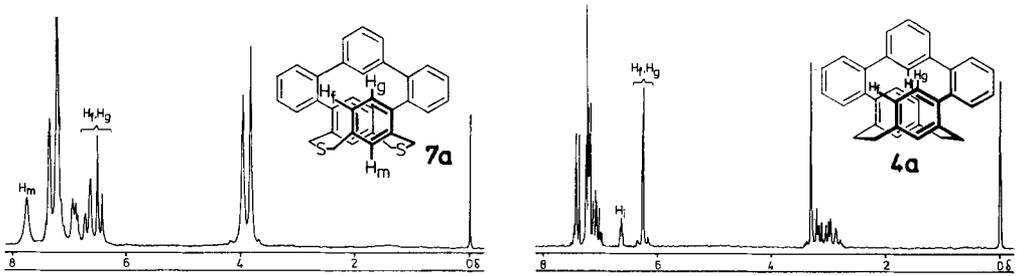


Abb. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7a** und **4a** ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int.}}$ ,  $\delta$ -Werte, ppm, 90 MHz)

Daß bei der Pyrolyse des Sulfons **8** die für das Bis-sulfid **7** plausible gemachte *o,p''''*; *p,o''''*-Verklammerung erhalten bleibt und damit auch der Kohlenwasserstoff **4** wie **7a** helikale Struktur besitzt, läßt sich wiederum aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Absorptionen ableiten. Wie bei **2** zeigen die jeweils vier Brückenprotonen ein Aufspaltungsmuster vom ABCD-Typ. Die Protonen  $H_f$  und  $H_g$  sind sogar noch etwas stärker hochfeldverschoben, was sich ebenso auf die geringere Ganghöhe der Helix im Vergleich zum nur einfach verbrückten Pentaphenylenen **2** zurückführen läßt wie die Tieffeldverschiebung für  $H_f$  gegenüber **2**, die durch den größeren Anisotropieeffekt der dem *m*-Phenylenring benachbarten *o*-Phenylkerne auf  $H_f$  hervorgerufen wird. Diese Beobachtung deckt sich mit den Untersuchungsergebnissen am *o,o''''*-verklammerten *m*-Terphenyl<sup>8)</sup>.

Mit **7** wurde somit ein konformativ fixiertes *o,m,o*-Pentaphenylenen erhalten, dessen Hochtemperatur-NMR-Spektren bei  $190^\circ\text{C}$  noch keine Signalverbreiterungen erkennen lassen.

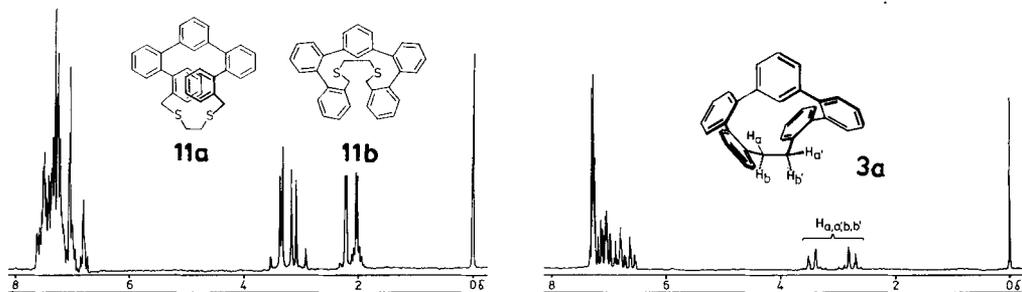


Abb. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **11** und **3a** ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int.}}$ ,  $\delta$ -Werte, ppm, 90 MHz)

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des einfach verbrückten Bis-sulfids **11** fallen zunächst die Benzylabsorptionen auf, die in Form zweier teilweise überlappender und in bezug auf ihre Integration ungleicher AB-Systeme erscheinen. Ebenso findet man für die mittlere  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Einheit in **11** ein Quartett und ein Multipllett, die um annähernd den gleichen Betrag verschoben sind wie die beiden Quartetts der Benzylprotonen. Hochtemperaturmessungen bei ca.  $140^\circ\text{C}$  zeigen Koaleszenz nur für die beiden äußeren Absorptionen (Quartett und Multipllett), die inneren Quartetts bleiben aufgespalten. Dies legt nahe, daß die inneren und äußeren Absorptionen paarweise zusammengehören; gestützt wird diese Annahme durch die Integrationen der Benzyl- bzw. Ethano-Signale. Modellbetrachtungen machen wahrscheinlich, daß das äußere Paar einer helikalen, das innere Paar einer symmetrischen Konformation zuzuordnen ist.

Nach Oxidation zum Disulfon **12** zeigt das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für das isolierte Produkt nur noch ein Benzyl/Ethano-Absorptionspaar, das aufgrund seiner chemischen Verschiebungen der symmetrischen Konformation zugeordnet werden kann.

Die Cyclisierung des 2,2''''-Bis(brommethyl)quinquephenyls mittels Thioacetamid zum Monosulfid **13** liefert gegenüber **11** laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einzig das symmetrische Konformere. Hierbei absorbieren die Benzylprotonen als Singulett, wie dies bereits beim doppeltverbrückten Bis-sulfid **7** der Fall war. Das innere Proton  $H_i$  ist deutlich hochfeldverschoben [ $\delta(H_i) = 5.97$ ], während zwei Protonen ebenso deutlich bei tieferem Feld absorbieren. Sie lassen sich nur durch eine symmetrische Struktur des Moleküls **13** erklären. Die endständigen Phenylkerne stehen dann im stumpfen Winkel zueinander, wobei die beiden Protonen  $H_m$  merklich in den Anisotropiebereich des anderen Rings geraten. Die  $H_m$ -Protonen des Bis-sulfids **11** zeigen diese Eigenschaft aufgrund der längeren Kette und des damit verbundenen größeren Abstandes der Ringe nicht.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Sulfons **14** zeigt keine Besonderheiten gegenüber dem des Sulfids **13**. Die Benzylprotonen absorbieren immer noch als Singulett; die  $H_m$ -Protonen sind noch deutlicher tieffeldverschoben.

Das kristallisiert isolierte Pyrolyseprodukt **3** beider Sulfone **12** und **14** zeigt im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein AA'BB'-System für die Ethanobrücke. Die Absorptionen der aromatischen Protonen lassen keine exponierten Signale erkennen. Gerade das Fehlen der tieffeldverschobenen Absorptionen für  $H_m$  schließt eine symmetrische Konformation des Kohlenwasserstoffs aus. Eine helikale Struktur dagegen ist im Einklang mit den Befunden. Im Verlauf der Pyrolyse beider Sulfone muß demnach jeweils Konformationsumwandlung erfolgen.

So erscheinen die *symmetrischen* Strukturen bei drei- und mehrgliedrigen Verbrückungen gleichwertig oder bevorzugt. Erst die kurze Ethanoklammer in **3** führt aufgrund von Ringspannung und sterischen Effekten zu einer günstigeren *helikalen* Konformation, deren  $^1\text{H-NMR}$ -Signale sich bis  $150^\circ\text{C}$  als temperaturunabhängig erweisen.

Mit diesem Schluß wird auch die helikale Struktur **4a** des zweifach verklammerten Phenylenicens **4** erhärtet; die zweigliedrige 2,2''''-Verbrückung läßt offenbar keine symmetrische Struktur zu.

Enantiomeren-Trennungsversuche von **4a** mit auf Kieselgel aufgetragenem TAPA<sup>9)</sup> führten bisher nicht zum Erfolg; hierfür könnte die nichtkondensierte Struktur verantwortlich sein.

Tab. 1. Daten der synthetisierten Ringverbindungen

Nr.	Bezeichnung	Ansatz [mmol]	Ausb. [%]	Schmp. [°C] (Solvens)	Summenformel (Molmasse)	M <sup>⊕</sup> (MS)	Analyse bzw. hoch- aufgelöstes MS C H	R <sub>F</sub> -Wert <sup>a)</sup>
13	2-Thia[3](2,2''')-1,1':2',1'':3'',1''':2'',1''''-quinquephenylophan	3.58	19 <sup>b)</sup>	273–274 (Aceton)	C <sub>32</sub> H <sub>24</sub> S (440.6)	440	Ber. 440.1599 Gef. 440.1606	0.82
11	2,5-Dithia[6](2,2''')-1,1':2',1'':3'',1''':2'',1''''-quinquephenylophan	4.03	45 <sup>b)</sup>	212 (Ether)	C <sub>34</sub> H <sub>28</sub> S <sub>2</sub> (500.7)	500	Ber. 500.1633 Gef. 500.1627	0.44, 0.53 <sup>c)</sup>
7	2,11-Dithia[3](2,4''')][3](2''''',4)-1,1':2',1'':3'',1''':2'',1''''-quinquephenylophan	4.12	7 <sup>b)</sup>	295 (Aceton)	C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> S <sub>2</sub> (498.7)	498	Ber. 498.1475 Gef. 498.1483	0.41
14	2-Thia[3](2,2''')-1,1':2',1'':3'',1''':2'',1''''-quinquephenylophan-2,2-dioxid	0.26	70	297 (Toluol/ Eisessig)	C <sub>32</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> S (472.6)	472	Ber. 81.32 5.12 Gef. 81.04 4.96	
12	2,5-Dithia[6](2,2''')-1,1':2',1'':3'',1''':2'',1''''-quinquephenylophan-2,2,5,5-tetroxid	0.60	66	235–240 (Toluol/ Eisessig)	C <sub>34</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (564.7)	564	Ber. 72.32 4.98 Gef. 71.99 5.11	
8	2,11-Dithia[3](2,4''')][3](2''''',4)-1,1':2',1'':3'',1''':2'',1''''-quinquephenylophan-2,2,11,11-tetroxid	0.28	64	>370 (Toluol/ Eisessig)	C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (562.7)	562	Ber. 72.57 4.66 Gef. 72.71 4.69	
3	[2](2,2''')-1,1':2',1'':3'',1''':2'',1''''-quinquephenylophan	0.07	60 (aus 14)	195 (Ether)	C <sub>32</sub> H <sub>24</sub> (408.5)	408	Ber. 94.08 5.92 Gef. 93.76 5.81	
4	[2](2,4''')][2](2''''',4)-1,1':2',1'':3'',1''':2'',1''''-quinquephenylophan	0.13	37 (aus 8)	303 (Ether)	C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> (434.6)	434	Ber. 434.2035 Gef. 434.2030	0.38 <sup>d)</sup>

a) DC-Alufolie Kieselgel 60 F<sub>254</sub> (Merck), Laufmittel Benzol/n-Hexan (2:1). – b) Bezogen auf Rohbromid. – c) Konformerengemisch. – d) Laufmittel Benzol/n-Hexan (1:2).

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kofler-Mikroskopheiztisch (Fa. Reichert, Wien); nicht korrigiert. – Massenspektren: Spektrometer MS 9, MS 30 und MS 50 (A. E. I., Manchester, England). –  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: WH 90, 90 MHz (Bruker-Physik AG, Karlsruhe). – UV-Spektren: Cary 17 (Varian Associates, Palo Alto, Californien). – Chromatographie: DC-Alufolien 60  $\text{F}_{254}$  (Merck, Nr. 5554); Kieselgel 60 (Macherey, Nagel & Co., Düren, 0.063 – 0.1 mm).

*Allgemeines Verfahren zur NBS-Bromierung von 2,2''''-Dimethyl-1,1':2',1'':3'',1''':2''',1''''-quinquephenyl und 2,4,2''''',4''''-Tetramethyl-1,1':2',1'':3'',1''':2''',1''''-quinquephenyl (5):* 10.0 mmol des Di- bzw. des Tetramethylquinquephenyls **5** und ein Überschuß an *N*-Bromsuccinimid (130 bzw. 50%) werden in 500 ml absol. Dichlormethan nach Zugabe einer Spatelspitze Azobis(isobutyronitril) 16 h mit einer 200-W-Glühlampe unter Rückfluß erhitzt. Die i. Vak. eingeeengte Mischung wird in Benzol aufgenommen und an einer kurzen Kieselgelsäule gereinigt. Nach Einengen des Eluats i. Vak. erhält man gelbliche Öle, deren Gehalt an gewünschtem Produkt  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelt wurde, und die ohne weitere Reinigung zu den folgenden Cyclisierungen eingesetzt werden. Rohausb. 93 bzw. 96%, Reinheit ca. 78 bzw. 56%.

Tab. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der synthetisierten Ringverbindungen

Nr.	Ethano- <i>H</i>	Benzyl- <i>H</i>	Aryl- <i>H</i>
13		3.56 (s)	5.97 (m, 1H), 6.46 – 7.45 (m), 7.80, 7.89 (d)
11	2.04 (m) 2.23 (q)	3.05, 3.23 (q, $J_{\text{AB}} = 15$ Hz), 3.31, 3.44 (q, $J_{\text{AB}} = 14$ Hz)	6.70 – 7.68 (m)
7		3.83 (s) 3.97 (s)	6.49, 6.62 (q, 4H, $J_{\text{AB}} = 8$ Hz), 6.78 – 7.47 (m), 7.74 (m, 2H)
14		4.30 (s)	5.95 (m, 1H), 6.49 – 7.42 (m), 8.07, 8.16 (d)
12	2.91 – 3.38 (AA'BB')	3.72, 4.04 (q, $J_{\text{AB}} = 14$ Hz)	6.79 – 7.60 (m)
Nr.	Brücken- <i>H</i>	Aryl- <i>H</i>	$\lambda_{\text{max}}$ (log $\epsilon$ ) [nm], in Dioxan
3	2.77, 3.46 (AA'BB', $J_{\text{AB}} = 11$ Hz <sup>a)</sup> )	6.51 – 7.38 (m)	206 (4.82), 254 (4.37)
4	2.75 – 3.42 (m)	6.18, 6.31 (q, 4H, $J_{\text{AB}} = 8$ Hz), 6.62 (m, 1H), 6.91 – 7.51 (m)	204 (4.73), 238 (4.64)

<sup>a)</sup> AB-Näherung.

*Cyclisierungen zu den Sulfiden 7, 11 und 13:* 7 und 13 wurden nach dem Thioacetamid-Verfahren<sup>1,4)</sup> dargestellt; die Cyclisierung zu 11 mit 1,2-Ethandithiol wurde am Beispiel des 2,5-Dithia[6](2,4''''-1,1':2',1'':3'',1''':2''',1''''-quinquephenylophans bereits beschrieben<sup>2)</sup>. Die Rohprodukte wurden mit Benzol/Petrolether (50–70°C) [(1:1) für 7 und 11, (1:4) für 13] chromatographisch gereinigt. Die eingengten Eluate wurden mit wenig Aceton bzw. Ether zur Kristallisation gebracht: farblose Kristalle. Daten s. Tabellen 1 und 2.

Die *Oxidation der Sulfide* wurde analog der im 3,3''''- bzw. 2,4''''-substituierten Quinquephenyl-System vorgenommen<sup>1,2)</sup>. Die Reaktionsdauer betrug 5 h (8), 20 h (12) und 12 h (14). Die in der Kälte auskristallisierenden Sulfone wurden mit Ether gewaschen. Daten s. Tabellen 1 und 2.

*Cyclische Kohlenwasserstoffe 3 und 4:* Die Sulfone 8 und 12 wurden bei 650°C, 14 bei 550°C und  $5 \times 10^{-5}$  Torr in der früher<sup>1,2)</sup> beschriebenen kleinen Pyrolyseapparatur<sup>2,10)</sup> pyrolysiert. Die Pyrolysate wurden über eine kurze Kieselsäule mit Petrolether (50–70°C)/Benzol (2:1) als Laufmittel grob gereinigt und gegebenenfalls mit Aktivkohle entfärbt. Die eingengten und meist öligen Rohprodukte wurden mit den in Tab. 1 angegebenen Lösungsmitteln zur Kristallisation gebracht bzw. umkristallisiert. Daten s. Tabellen 1 und 2.

## Literatur

- 1) IV. Mitteil.: E. Hammerschmidt und F. Vögtle, Chem. Ber. **113**, 1125 (1980).
- 2) E. Hammerschmidt und F. Vögtle, Chem. Ber. **112**, 1785 (1979).
- 3) E. Hammerschmidt und F. Vögtle, Chem. Ber. **113**, 1121 (1980).
- 4) E. Hammerschmidt, W. Bieber und F. Vögtle, Chem. Ber. **111**, 2445 (1978).
- 5) F. Vögtle und L. Schunder, Chem. Ber. **102**, 2677 (1969).
- 6) F. Vögtle, Liebigs Ann. Chem. **735**, 193 (1970).
- 7) Vgl.: P. Neumann und F. Vögtle, J. Chem. Soc. D **1970**, 1464; W. Bieber und F. Vögtle, Angew. Chem. **89**, 199 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 175 (1977).
- 8) F. Vögtle, Chem. Ber. **102**, 1449 (1969).
- 9) Vgl.: W. Bieber und F. Vögtle, Chem. Ber. **112**, 1919 (1979).
- 10) F. Vögtle und L. Rossa, Angew. Chem. **91**, 534 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 514 (1979).