

Neue helikale Kohlenwasserstoffe, VI<sup>1)</sup>**Benzo[2.2]metaparacyclophan, eine konformativ flexible Helix**

Mechtild Wittek und Fritz Vögtle\*

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

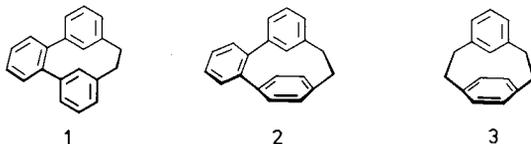
Eingegangen am 10. August 1981

Die dynamische Stereochemie des erstmals synthetisierten Zielmoleküls **2** und des um ein Ringatom erweiterten Sulfids **10** wird NMR-spektroskopisch untersucht: Im Vergleich zum [2.2]Metaparacyclophan (**3**) ist die Benzo-Verbindung **2** konformativ flexibler (Ringinversionsbarriere  $\Delta G_c^\ddagger = 76$  kJ/mol). Die Barrieren der Thia-Verbindung **10** ( $\Delta G_c^\ddagger = 37$  kJ/mol) und des Sulfons **11** liegen wesentlich tiefer.

**New Helical Hydrocarbons, VI<sup>1)</sup>****Benzo[2.2]metaparacyclophane, a Conformationally Flexible Helix**

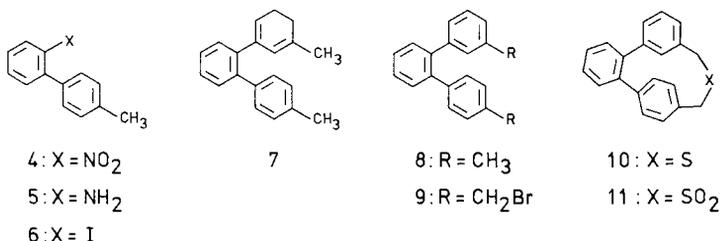
The target molecule **2** is synthesized for the first time and the dynamic stereochemistry of **2** as well as of the sulfide **10**, enlarged by one ring atom, is investigated by NMR spectroscopy: Compared with [2.2]metaparacyclophane (**3**), the benzo compound **2** is somewhat more conformationally flexible ( $\Delta G_c^\ddagger = 76$  kJ/mol). The barriers of the ring inversions for the thia compound **10** ( $\Delta G_c^\ddagger = 37$  kJ/mol) and the sulfone **11** are much lower.

Ähnlich wie das vor kurzem von uns dargestellte Benzo[2.2]metacyclophan (**1**)<sup>2)</sup> sollte Benzo[2.2]metaparacyclophan (**2**) helikal (chiral) sein, falls es sich als konformativ starr erwies. Ersteres konnte inzwischen mit Cellulosetriacetat in die stark drehenden reinen Enantiomeren getrennt<sup>3)</sup> und deren Racemisierungsschwelle  $\Delta G_c^\ddagger$  zu 125 kJ/mol (30 kcal/mol)<sup>4)</sup> bestimmt werden. Da das Grundgerüst [2.2]Metaparacyclophan (**3**) selbst konformativ beweglich ist [ $\Delta G^\ddagger = 84$  kJ/mol (20 kcal/mol)], wie wir erstmals 1969 gezeigt hatten<sup>5)</sup>, stellte sich außerdem die Frage, in welchem Ausmaß beim Übergang von [2.2]Metaparacyclophan (**3**) zur Benzo-Verbindung **2** die Ringinversionsbarriere verändert wird. Sie konnte bei den entsprechenden [2.2]- und [3.2]Metacyclophanen bereits beantwortet werden<sup>2)</sup>.

**1. Synthesen**

Ausgehend von 4-Iodtoluol und 2-Nitrobenzoesäure wird 4-Methyl-2'-nitrobiphenyl (**4**) erhalten, dessen Reduktion und Sandmeyer-Reaktion 2-Iod-4'-methylbiphenyl (**6**)

liefert<sup>6)</sup>. Aus dem daraus mit *n*-Butyllithium gewonnenen 2-Lithio-4'-methylbiphenyl wird mit 3-Methyl-2-cyclohexen-1-on 7<sup>7)</sup> dargestellt, das mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzoquinon (DDQ) in Toluol zu 3,4''-Dimethyl-*o*-terphenyl (8) dehydriert wird. Durch NBS-Bromierung von 8 ist 9 zugänglich. Cyclisierung mit Thioacetamid/KOH<sup>8)</sup> liefert den Thiacyclus 10, dessen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Oxidation das Sulfon 11 ergibt, das zum Zielkohlenwasserstoff 2 pyrolysiert wird.



## 2. Dynamische Stereochemie

Die CH<sub>2</sub>-Protonen des Zielmoleküls 2 absorbieren im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (90 MHz) erwartungsgemäß als ABCD-System ( $\delta = 2.06 - 3.35$ ), wobei die chemische Verschiebung in etwa der der aliphatischen Protonen im [2.2]Metaparacyclophan entspricht. Bei charakteristisch hoher Feldstärke absorbiert das innere Proton *H*<sub>i</sub> des *meta*-Phenylenrings ( $\delta = 5.43$ ). Zwei der vier *para*-Phenylenprotonen erfahren ebenfalls eine Hochfeldverschiebung; sie liegen im Anisotropiebereich des gegenüberliegenden Phenylenrings. Man erkennt den A'B'-Teil eines AA'BB'-Systems mit  $\delta_{A'}$  = 6.07 bzw.  $\delta_{B'}$  = 6.25. Die übrigen aromatischen Protonen absorbieren bei  $\delta = 6.75 - 7.70$ .

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist sowohl im aliphatischen als auch im aromatischen Bereich temperaturabhängig: die CH<sub>2</sub>-Protonen der Brücke ergeben bei höherer Temperatur ein AA'BB'-Muster, die *para*-Phenylenprotonen werden tieffeldverschoben und gelangen in den Resonanzbereich der übrigen Aromatenprotonen, während das Signal des inneren Wasserstoffatoms des *meta*-Phenylenrings seine Lage nicht nennenswert ändert. Koaleszenz der *para*-Phenylenprotonen und der Methylenprotonen tritt bei 100 ± 10 °C ein, woraus sich für die Ringinversionsbarriere  $\Delta G_c^\ddagger = 75.8 \pm 2$  kJ/mol (18.1 kcal/mol) abschätzen läßt [[2.2]Metaparacyclophan:  $\Delta G_c^\ddagger = 84.4$  kJ/mol (20.2 kcal/mol)].

Die um ein Ringglied erweiterten Thia-Verbindungen 10, 11 zeigen bei Raumtemperatur je zwei Singulets für die CH<sub>2</sub>-Protonen, das innere *meta*-Phenylenproton *H*<sub>i</sub> erscheint im Fall des Thiaphans 10 bei ähnlicher, im Fall des Sulfons 11 bei höherer Feldstärke als im Fall des ringengeren Kohlenwasserstoffs 2 ( $\delta = 5.48$  bzw. 5.13). Die *para*-Phenylenprotonen sind nicht hochfeldverschoben im Vergleich mit den übrigen Aromatenprotonen.

Auch aus der Aufspaltung eines der beiden CH<sub>2</sub>-Protonensignale beim Abkühlen von 10 auf -85 °C geht hervor, daß diese ringweitere Verbindung mit  $\Delta G_c^\ddagger = 37.3$  kJ/mol (8.9 kcal/mol) eine niedrigere Ringinversionsschwelle aufweist als der Kohlenwasserstoff 2 [ $\Delta G_c^\ddagger = 75.8$  kJ/mol (18.1 kcal/mol)], also flexibler ist.

Zusammenfassend ergibt sich, daß die Benzoverbindung **2** eine konformativ flexible Helix ist, deren Ringinversionsbarriere anders als im *Metacyclophan*-System [**1**:  $\Delta G_c^\ddagger = 125.4 \text{ kJ/mol}$  (30.0 kcal/mol)]<sup>4)</sup> niedriger ist als die des nicht kondensierten Grundkörpers [[2.2]Metacyclophan<sup>9)</sup>:  $\Delta G_c^\ddagger > 112.8 \text{ kJ/mol}$  (>27 kcal/mol)].

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

## Experimenteller Teil

**3,4''-Dimethyl-1,1':2',1''-terphenyl (8)**: 20.0 g (68.0 mmol) 2-Iod-4'-methylbiphenyl (**6**)<sup>6)</sup> in 100 ml absol. Ether werden unter N<sub>2</sub> bei 0°C mit 41.0 ml (68.0 mmol) 15proz. *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan versetzt. Anschließend wird bei der gleichen Temperatur eine Lösung von 71.8 g (70.0 mmol) 3-Methyl-2-cyclohexen-1-on<sup>7)</sup> in 50 ml absol. Ether zuge tropft. Nach 1 h Rückflußsieden wird mit 100 ml 10proz. Schwefelsäure hydrolysiert und das Produkt durch Wasserdampfdestillation von leichter flüchtigen Nebenprodukten befreit. Das zurückbleibende Öl wird mit Ether aufgenommen, mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingengt. Die Dehydrierung erfolgt mit 11.9 g (52.5 mmol) DDQ in 200 ml Toluol durch 6stdg. Rückflußsieden. Anschließend werden die unlöslichen Bestandteile abfiltriert und die Lösung eingengt. Der Rückstand wird mit Petrolether (50–70°C) aufgenommen und an einer Kieselgelsäule gereinigt. Man erhält 13.3 g (76%) eines DC-einheitlichen Öls mit R<sub>F</sub>-Wert 0.87 (DC-Alufolie Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, Merck; Petrolether (50–70°C)/Toluol 3:1). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS<sub>int.</sub>):  $\delta = 2.18$  (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 6.55–7.68 (m, 12H, Aryl-H).

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub> Ber. 258.1408 Gef. 258.1394 (MS)

**3,4''-Bis(brommethyl)-1,1':2',1''-terphenyl (9)**: 7.50 g (29.1 mmol) **8** und 13.50 g (75.9 mmol) *N*-Bromsuccinimid werden in 250 ml absol. Dichlormethan nach Zugabe einer Spatelspitze Azobis(isobutyronitril) 16 h mit einer 200-W-Glühlampe bestrahlt. Nach Abfiltrieren des Succinimids wird die i. Vak. eingengte Lösung in Petrolether/Toluol (3:1) aufgenommen und an einer Kieselgelsäule grob gereinigt. Nach Einengen des Eluats i. Vak. werden 7.3 g (60%) eines gelben Öls erhalten, das als Rohprodukt weiterverwendet wurde. R<sub>F</sub>-Wert 0.58 (DC-Alufolie Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, Merck; Petrolether (50–70°C)/Toluol 3:1), verunreinigt mit Monobromverbindung.

**2-Thia[3](3,4'')-1,1':2',1''-terphenylophan (10)**: Zu 1.5 l siedendem Benzol/Ethanol-Gemisch (2:1) in einer 3C-VP-Apparatur<sup>10)</sup> werden 6.30 g (15.0 mmol) rohes **9** in 250 ml Benzol, 1.12 g (15.0 mmol) Thioacetamid in 250 ml Benzol/Ethanol (2:1) und 1.68 g (31.0 mmol) Kaliumhydroxid in 250 ml Ethanol/Wasser (50:1) unter starkem Rühren innerhalb von 12 h simultan zuge tropft. Nach Beendigung der Zugabe wird noch 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die zur Trockne eingengte Reaktionsmischung wird in CCl<sub>4</sub> aufgenommen und an einer Kieselgelsäule (2 × 30 cm, Macherey, Nagel & Co., Düren, 0.063–0.1 mm) gereinigt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und das Produkt aus Ethanol umkristallisiert: 0.91 g (21%, bezogen auf rohes Bromid) farblose Kristalle mit Schmp. 159–160°C. Das Sulfid ist DC-einheitlich: R<sub>F</sub>-Wert 0.47 (DC-Alufolie Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, Merck; Petrolether (50–70°C)/Toluol 3:1). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS<sub>int.</sub>):  $\delta = 3.30$  (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.85 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.48 (m, 1H, *m*-Aryl-H), 6.64–7.65 (m, 11H, Aryl-H).

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>S Ber. 288.0973 Gef. 288.0963 (MS)

**2-Thia[3](3,4'')-1,1':2',1''-terphenylophan-2,2-dioxid (11)**: 440.0 mg (1.54 mmol) **10** werden in Toluol/Eisessig (1:2) gelöst, mit 4 ml 30proz. Wasserstoffperoxid versetzt und 6 h auf 80°C er-

hitzt. In der Kälte erhält man nach unvollständigem Einengen der Lösung 250 mg (51%) gelbliche Kristalle mit Schmp. 275–277°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{TMS}_{\text{int.}}$ ):  $\delta = 3.42$  (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.81 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 5.13 (m, 1H, *m*-Aryl-H), 6.60–7.51 (m, 11H, Aryl-H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$  Ber. 320.0871 Gef. 320.0890 (MS)

[2J(3,4'')-1,1':2',1''-Terphenylophan (2): 200.0 mg (0.63 mmol) **11** werden bei 600°C/0.1 Torr pyrolysiert. Das Pyrolysat wird an Kieselgel mit Petrolether/Toluol (3:1) gereinigt und aus Ethanol umkristallisiert: 90.0 mg (56%) farblose Kristalle mit Schmp. 118–119°C.  $R_F$ -Wert 0.78 (DC-Alufolie Kieselgel 60  $\text{F}_{254}$ , Merck; Petrolether (50–70°C)/Toluol 3:1). Die Substanz ist DC-einheitlich. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int.}}$ ):  $\delta = 2.06$ – $3.35$  (m, ABCD-System, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 5.43 (m, 1H, *m*-Aryl-H), 6.07, 6.25 [AA'BB'-System,  $J_{\text{AB}} = 8$  Hz,  $J_{\text{AA}'} = J_{\text{BB}'} = 1$  Hz (AB-Annäherung); 2H, *p*-Aryl-H)], 6.75–7.70 (m, 9H, Aryl-H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}$  Ber. 256.1252 Gef. 256.1219 (MS)

- 1) V. Mitteil.: E. Hammerschmidt und F. Vögtle, Chem. Ber. **113**, 3550 (1980).
- 2) E. Hammerschmidt und F. Vögtle, Chem. Ber. **113**, 1125 (1980).
- 3) Wir danken Herrn Prof. Dr. A. Mannschreck und Mitarbb. (Regensburg) für die Enantiomerenrennung und den Nachweis der Enantiomerenreinheit.
- 4) M. Wittek und F. Vögtle, unveröffentlicht.
- 5) F. Vögtle, Chem. Ber. **102**, 3077 (1969); D. T. Hefelfinger und D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc. **92**, 1073 (1970).
- 6) E. Hammerschmidt und F. Vögtle, Chem. Ber. **112**, 1785 (1979).
- 7) S. Natelson und S. P. Gottfried, J. Am. Chem. Soc. **61**, 1001 (1939).
- 8) E. Hammerschmidt, W. Bieber und F. Vögtle, Chem. Ber. **111**, 2445 (1978).
- 9) T. Sato, S. Akabori, M. Kainosho und K. Hata, Bull. Chem. Soc. Jpn. **39**, 856 (1966), sowie I. Gault, B. J. Price und I. O. Sutherland, Chem. Commun. **1967**, 540.
- 10) F. Vögtle, Chem.-Ztg. **96**, 396 (1972).

[299/81]