

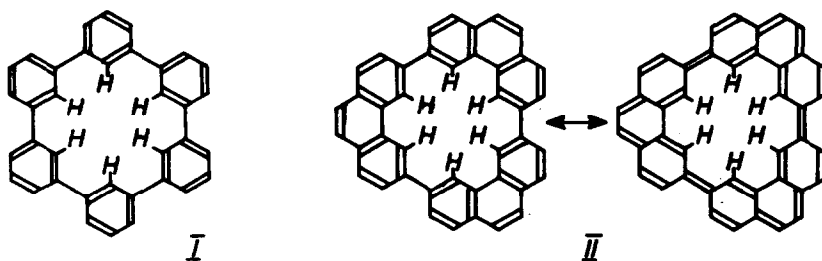
ZUR KONJUGATION IN MAKROCYCLISCHEN BINDUNGSSYSTEMEN II ¹:
SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN DES 3,6^{*};3^{*},6^{*};3^{*},6-TRIPHENANTHRYLENS

Heinz A. Staab und Hermann Bräunling

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Received 14 November 1964)

Vor kurzem wurde über die Darstellung des Hexa-m-phenylens (I) berichtet ¹, das - abgesehen von seiner besonderen thermischen und radiochemischen Stabilität - vor allem wegen des Vergleichs mit dem strukturell verwandten [18]-Annulen interessierte. Im Gegensatz zum [18]-Annulen ² wird bei der Protonenresonanz von I erwartungsgemäß keine besondere Abschirmung der inneren sechs Protonen durch einen makrocyclischen Ringstrom gefunden; denn die meta-Verknüpfung der Phenylen-Reste schließt hier eine durchlaufende cyclische Konjugation aus, wie auch aus dem Elektronenspektrum von I ($\lambda_1 = 251.2$ m μ , $\epsilon = 138.000$, in CHCl₃) hervorgeht. Mit Na oder K in Dimethoxyäthan gibt I dagegen ein tiefgrünes Radikalanion, bei dem die Spindichte des Radikalelektrons gleichmäßig auf alle sechs Phenylen-Ringe verteilt ist: das ESR-Spektrum dieses Radikalanions läßt sich vollständig analysieren, wenn man eine Kopplung mit $a_1 = 1.59$ Gauss



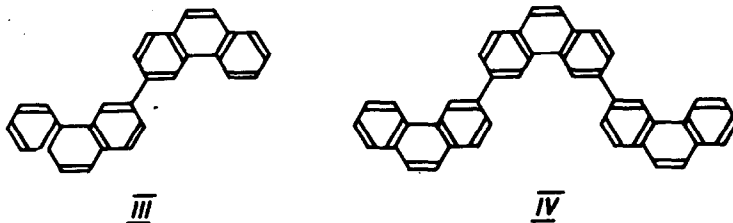
mit 12 äquivalenten Protonen und zusätzliche Kopplungen ($a_2 = 0.30$ Gauss, $a_3 = 0.15$ Gauss) mit den beiden übrigen Gruppen von je sechs äquivalenten Protonen annimmt ³.

Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen interessierte uns das 3,6";3",6";3",6-Triphenanthrylen (II), das sich von I bei Erhaltung des inneren Ringgerüstes insofern unterscheidet, als hier eine makrocyclische Konjugation vom Annulen-Typ prinzipiell möglich erschien. Wie weitgehend sich diese gegenüber der Wechselwirkung der π -Elektronen innerhalb der einzelnen Phenanthren-Einheiten durchzusetzen vermag, sollte mit Hilfe der Protonenresonanz entschieden werden.

Ausgehend von 3,6-Dinitro-phenanthren ⁴ wurde über 3,6-Diaminophenanthren (Schmp. 188°) auf üblichem Wege das 3,6-Dijod-phenanthren (Schmp. 224°) erhalten, das in einer Ullmann-Reaktion in Diphenyl bei 250° in 11-proz. Ausbeute II ergab. II wurde auch aus 3,6-Dijod-phenanthren über die Grignard-Verbindung mit CoCl_2 in allerding nur 1.6-proz. Ausbeute erhalten. II läßt sich bei etwa 500° im Hochvakuum sublimieren und kristallisiert aus Chinolin in langen blaßgelben Nadeln, die bei etwa 620° schmelzen (Analyse: ber. C 95.43, H 4.57; gef. C 95.38, H 4.70). Das Massenspektrum von II, dessen Molekelpeak bei 528 ± 0.4 das erwartete Molekulargewicht (ber. 528.6) bestätigt, ist wie das von I ¹ sehr linienarm: außer dem Molekelpeak und den zugehörigen Isotopenpeaks 529 und 530, deren Intensitäten mit den für 42 C-Atome berechneten Werten übereinstimmen, tritt besonders der M^{++} -Peak 264 (Isotopenpeaks 264.5 und 265) hervor; ein Peak der Massenzahl 176 ist dem dreifach geladenen Molekelion M^{+++} zuzuordnen (Isotopenpeaks $176 \frac{1}{3}$ und $176 \frac{2}{3}$). - II gibt unter den gleichen Bedingungen wie I ein Radikalanion, dessen

sehr linienreiches ESR-Spektrum allerdings noch nicht vollständig analysiert werden konnte ⁵.

Die UV-Absorption von II (Banden bei 373.4; 332.9; 275.2; 243.5 m μ) ist im Vergleich zu der der nichtcyclischen Bezugssubstanzen III und IV nur wenig bathochrom verschoben. III (Schmp. 216 $^{\circ}$) wurde durch Ullmann-Reaktion aus 3-Jod-phenanthren, IV (Schmp. 260 $^{\circ}$) durch kokondensierende Ullmann-Reaktion aus 3,6-Dijod-phenanthren und 3-Jod-phenanthren erhalten. Die Schmelzpunktsdifferenz von 36 $^{\circ}$ zwischen II und IV ist bemerkenswert.



Im Protonenresonanz-Spektrum von II in AsCl₃ bei 100 MHz (Abb. 1 ⁶) findet man entsprechend den vier vorhandenen Gruppen von je 6 äquivalenten Protonen (H_A, H_B, H_C, H_D) vier Absorptionen gleicher Intensität, von denen keine nach der Seite hoher Feldstärke aus dem normalen aromatischen Bereich herausfällt. Die beiden mittleren Absorptionen sind als AB-System aufgespalten, wobei die Größe der Kopplungskonstante ($J = 8$ Hz) zeigt, daß es sich hier um die Absorptionen der einander benachbarten Protonen H_B und H_C handeln muß. Der eine Teil dieses AB-Systems läßt eine weitere Kopplung mit den bei niedrigster Feldstärke absorbierenden Protonen ($J = 1.6$ Hz) erkennen. Da beim Phenanthren selbst die Kopplung zwischen H₍₂₎ und H₍₄₎ in dieser Größenordnung liegt und andererseits eine Kopplung von H_(9,10) mit den übrigen Ringprotonen nicht beobachtet wird ⁷,

erscheint die in Tab. 1 angegebene Zuordnung gerechtfertigt. Dies bedeutet, daß von den II-Protonen die inneren sechs Protonen (H_A), die beim Vorliegen eines makrocyclischen Ringstroms eine besondere Abschirmung erfahren müßten, bei niedrigstem Feld absorbieren. Dies entspricht ganz der Absorption der $H_{(4,5)}$ -Protonen im Phenanthren-Spektrum, so wie überhaupt der Vergleich mit den ebenfalls in Tab. 1 aufgenommenen τ -Werten des Phenanthrens für die Absorptionen korrespondierender Protonen eine weitgehende Analogie er-

II		Phenanthren	
H_A	0.62 τ	$H_{(4,5)}$	1.06 $7a$
H_B	1.74 τ	$H_{(2,7)}$	2.18 $7a$
H_C	1.97 τ	$H_{(1,8)}$	1.88 $7a$
H_D	2.20 τ	$H_{(9,10)}$	2.28 $7b$

Tabelle 1

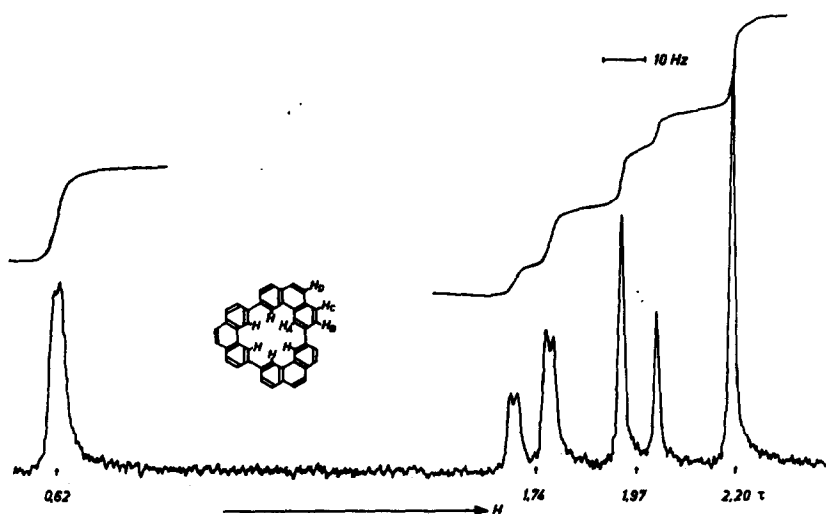


Abb. 1⁶: Protonenresonanz von II in $AsCl_3$ (Varian HR-100)

kennen läßt. Legt man diesen Vergleich, der allerdings wegen der verschiedenen Lösungsmittel nur mit Vorbehalten möglich ist, zugrunde, so ergibt sich, daß die H_A -Resonanz von II gegenüber der $H_{(4,5)}$ -Resonanz des Phenanthrens sogar um $\tau = 0.44$ nach der Seite niedrigeren Feldes verschoben ist. Da eine gleichgroße Differenz nur bei den H_B -Protonen im Vergleich zu den entsprechenden $H_{(2,7)}$ -Protonen des Phenanthrens beobachtet wird, kann man diese Verschiebung dem Ringstrom-Effekt der benachbarten Phenanthren-Einheiten zuschreiben, dem die H_A - und H_B -Protonen in II stärker als H_C und H_D ausgesetzt sind.

Aus der vorliegenden Untersuchung ergibt sich also, daß bei II trotz der formalen Möglichkeit einer Annulen-artigen Konjugation und trotz zweifellos ebener oder nahezu ebener Anordnung des Bindungssystems kein makrocyclischer Ringstrom nachzuweisen ist. II verhält sich vielmehr so, als ob es aus drei weitgehend isolierten Phenanthren-Einheiten aufgebaut wäre.

- 1 I. Mitt.: H.A.Staab u. F.Binnig, Tetrahedron Letters 1964, 319
- 2 L.M.Jackman, F.Sondheimer, Y.Anniel, D.A.Ben-Efraim, Y.Gaoni, R.Wolovsky u. A.A.Bothner-By, J.Amer.chem.Soc. 84, 4307 (1962).
- 3 P.H.H.Fischer, K.H.Hausser u. H.A.Staab, Z.Naturf. 19a, 816 (1964).
- 4 R.G.R.Bacon u. W.S.Lindsay, J.chem.Soc.(London) 1958, 1375,1382.
- 5 K.H.Hausser, P.H.H.Fischer u. H.A.Staab, unveröffentlicht.
- 6 Wegen der Schwerlöslichkeit von II in nahezu allen Lösungsmitteln selbst bei höheren Temperaturen war die Messung der Protonenresonanz von II mit den uns zur Verfügung stehenden Mitteln nicht möglich. Wir sind daher Herrn Dr. A.Melera (Varian-Laboratorium Zürich), der mit dem Varian HR-100 das abgebildete Spektrum für uns gemessen hat, zu sehr großem Dank verpflichtet.
- 7 a: T.J.Batterham, persönl. Mitteilung; b: R.H.Martin, Tetrahedron 20, 897 (1964); c: M.Jonathan, S.Gordon u. B.P.Dailey, J.chem.Phys. 36, 2443 (1962).