

ZUR KONJUGATION IN MAKROCYCLISCHEN BINDUNGSSYSTEMEN V ¹⁾:

CYCLISCHE META-VERKNÜPFTE ARYLEN-ÄTHER

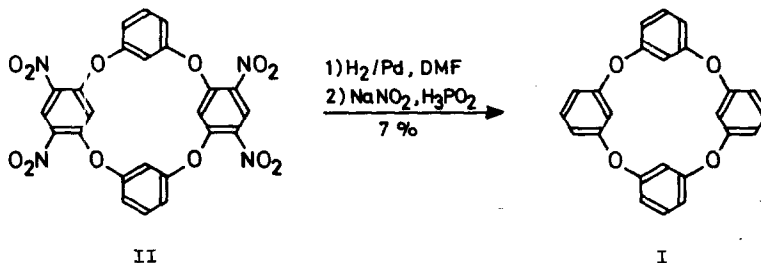
Neithart Sommer und Heinz A. Staab

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Received 4 April 1966)

Mit dem Hexa-m-phenylen ²⁾ und weiteren Poly-m-phenylenen ³⁾ wurde eine Gruppe von Verbindungen erhalten, die durch eine besondere thermische und radiochemische Stabilität ausgezeichnet sind. Ähnliche Eigenschaften waren von cyclischen Arylen-äthern zu erwarten, die uns auch im Hinblick auf das Problem einer makrocyclischen Konjugation über die Sauerstoffbrücken hinweg interessierten.

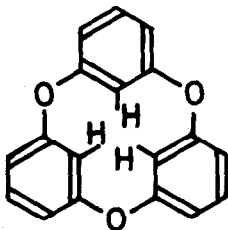
Zur Synthese des Tetraäthers I ⁴⁾ machten wir uns das auch sonst schon zur Darstellung von Diaryläthern angewandte ⁵⁾ Prinzip zunutze, das aromatische System der Halogen-Komponente durch ortho- bzw. para-ständige Nitrogruppen für die nukleophile Substitution zu aktivieren. Die Reaktion von 1.3-Dinitro-4.6-dichlorbenzol mit Resorcin/ K_2CO_3 in Dimethylformamid unter N_2 -Atmosphäre bei 85-90° (12 h) ergab in 13% Ausbeute die Tetra-nitro-Verbindung II (Schmp. 370° u.Z.). Hydrierung in Dimethylformamid mit Pd/Tierkohle und reduktive Desaminierung (Eintropfen von $NaNO_2$ -Lösung zu dem in überschüss. 60-proz. H_3PO_2 gelösten Tetraamin) führte in 7% Ausb. zu I.



I ist eine farblose Verbindung vom Schmp. $232-4^\circ$. Das Massenspektrum läßt ähnlich wie die Massenspektren der Poly-m-phenylene kaum eine Fragmentierung erkennen: Neben dem M^+ -Peak bei $m/e = 368$ mit den zugehörigen C-13-Isotopenpeaks tritt ein schwacher Peak bei $m/e = 184$ (M^{++}) auf. Im UV-Spektrum ($\lambda_{\max} 215 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon 4.767$; $\lambda_{\max} 275 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon 3.759$; in Tetrahydrofuran) ist I dem Diphenyläther ($\lambda_{\max} 227 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon 4.00$; $\lambda_{\max} 271 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon 3.29$) sehr ähnlich. Das Protonenresonanz-Spektrum von I in Tetrahydrofuran enthält 13 Linien zwischen $\tau = 2.5$ und $\tau = 3.7$; es läßt sich als AB_2X -System analysieren: $\tau_A = 2.70$, $\tau_B = 3.15$, $\tau_X = 3.63$, $J_{AB} = 7.6 \text{ cps}$, $J_{BX} = 2.0 \text{ cps}$. Die Resonanz der zwischen den Sauerstoff-Brücken eingeschlossenen X-Protonen liegt also bei recht hohem Feld, wofür aber Analogien bei entsprechenden Diäthern des Resorcin-Typs bekannt sind ⁶⁾. Für einen besonderen Einfluß des makrocyclischen Systems auf die Chemische Verschiebung der "inneren" vier Protonen gibt es also keine Anhaltspunkte. Mit der aus dem NMR-Spektrum hervorgehenden Äquivalenz der vier aromatischen Ringe lassen sich verschiedene spannungsfreie, nicht-ebene Konformationen vereinbaren, unter denen eine "Sattel"- und eine "Schalen"-Form bevorzugt erscheinen. Da

sich diese Konformationen im Modell relativ leicht ineinander umwandeln lassen, ist es bemerkenswert, daß das bei -70° aufgenommene NMR-Spektrum von I gegenüber dem bei Raumtemperatur gemessenen Spektrum keinerlei Veränderungen zeigt.

Ein entsprechender Triäther III läßt sich aus Kalotten-Modellen wegen der beträchtlichen Überlappung der Wirkungssphären der drei nach innen gekehrten Wasserstoffatome nicht aufbauen. Dementsprechend führte die Reaktion des 1.3-Dinitro-4.6-dichlorbenzols mit 3.3'-Dihydroxy-diphenyläther unter den für die I-Synthese angegebenen Bedingungen nicht zu einem Dinitro-Derivat von III, sondern zu dem Tetranitro-Derivat des entsprechenden Hexaäthers, der auf diesem Wege durch Hydrierung und reduktive Desaminierung dargestellt werden soll.

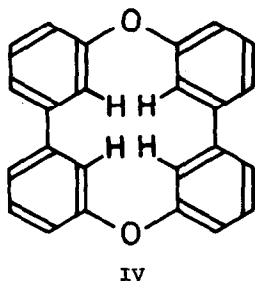


III

3.3'-Dihydroxy-diphenyläther (Schmp. $94-6^{\circ}$) wurde ausgehend von m-Nitrobrombenzol und m-Nitrophenol über 3.3'-Dinitrodiphenyläther (Schmp. $124-6^{\circ}$) und 3.3'-Diaminodiphenyläther (Schmp. $78-80^{\circ}$) erhalten.

Aus 3.3'-Diaminodiphenyläther wurde durch Sandmeyer-Reaktion

3,3'-Dibromdiphenyläther (Schmp. ca. 30° , $n_D^{20} = 1.6327$) dargestellt, der über die Di-Grignard-Verbindung mit CuCl_2 in Tetrahydrofuran zu dem doppelten Äther IV ⁷⁾ umgesetzt wurde (Ausb. 13%). IV kristallisiert in farblosen Nadeln vom Schmp. $277-9^{\circ}$; UV-Spektrum: λ_{max} 215 μ , $\log \epsilon$ 4.56; λ_{max} 246 μ , $\log \epsilon$ 4.49; Schulter bei 275 μ , $\log \epsilon$ 3.68 (in Tetrahydrofuran). Das Massenspektrum zeigt außer den Peaks für das einfach und doppelt geladene Molekelion bei $m/e = 336$ und 168 und den zugehörigen Isotopenpeaks nur einen schwachen Fragmentpeak bei $m/e = 152$. Das innere Ring-Gerüst von IV entspricht etwa dem des [14]-Annulens. Aus Stuart-Briegleb-Kalotten läßt sich nur eine einzige spannungsfreie Anordnung aufbauen, bei der die aromatischen Ringe der beiden Diphenylen-Einheiten gleichsinnig um etwa 45° gegeneinander verdreht sind, so daß von den inneren vier Wasserstoffatomen alternierend zwei nach oben und zwei nach unten gerichtet sind. Eine Röntgenstrukturanalyse dieser Verbindung ist geplant.



IV gab in Dimethoxyäthan ebenso wie die meisten einkernigen unkonjugierten Aromaten, jedoch im Gegensatz zu den Poly-m-phenylenen ⁸⁾ weder mit Natrium noch mit Kalium Radikalanionen.

Dagegen war aus IV mit Natrium in Dimethoxyäthan ein Radikalanion zu erhalten, dessen gut aufgelöstes ESR-Spektrum für eine gleiche Kopplung des Radikalelektrons mit den Protonen beider Molekülhälften spricht ⁹⁾.

- 1) IV.Mitt.: H.A.Staab und F.Graf, Tetrahedron Letters 1966, 751.
- 2) H.A.Staab und F.Binnig, Tetrahedron Letters 1964, 319.
- 3) H.A.Staab und F.Binnig, Chem.Ber. (in Vorbereitung).
- 4) In Anlehnung an den "Ring-Index" wäre I als "2.8.14.20-Tetraoxa-pentacyclo-[19.3.1.1^{3.7}.1^{9.13}.1^{15.19}]-octacosa-1(25).3.5.7(28).9.11.13(27).15.17.19(26).21.23-dodekaen" zu bezeichnen.
- 5) Vgl. z.B. H.Oelschläger, W.Toporski, P.Schmersahl und C.Welsch, Arch.f.Pharm. 296, 107 (1963).
- 6) Siehe z.B. Varian NMR Spectra Catalog Nr.678.
- 7) In Anlehnung an den "Ring-Index" wäre IV als "2.13-Dioxapentacyclo-[17.3.1.1^{3.7}.1^{8.12}.1^{14.18}]-hexacosa-1(23).3.5.7(26).8.10.12(25).14.16.18(24).19.21-dodekaen" zu bezeichnen.
- 8) P.H.H.Fischer, K.H.Hausser und H.A.Staab, Z.Naturforschung 19a, 816 (1964).
- 9) H.Brunner, K.H.Hausser und H.A.Staab, unveröffentlicht.