

CYCLISCHE para-PHENYLENSULFIDE -

Selektive Synthese, Dotierung und elektrische Leitfähigkeit

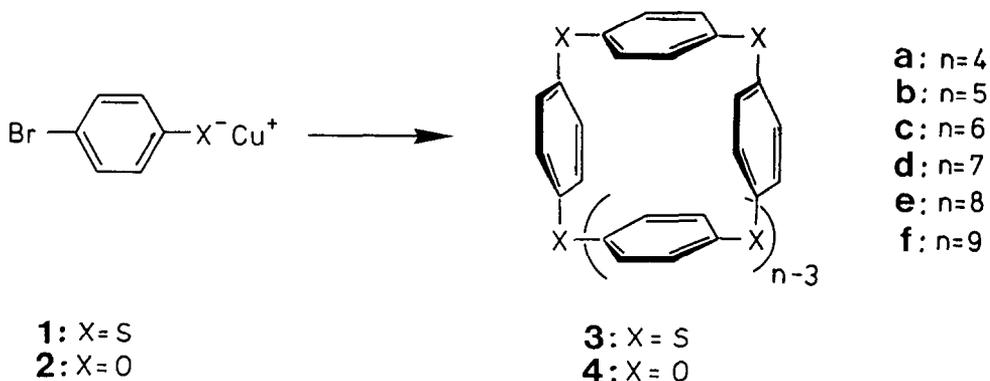
J. Franke und F. Vögtle *
 Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,
 Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1, FRG

Abstract. Cyclic hexa-para-phenylenesulfide (3c) and tetra-4,4'-biphenyldiylsulfide (7) are synthesized for the first time and in surprising yields (up to 65%). Doping with SbF_5 leads to conductivities of approx. $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, which are discussed with regard to polymeric "PPS".

Polymere para-Phenylensulfide ("PPS") sind nach Dotierung elektrisch leitend und daher von besonderer Aktualität ¹⁾. Aus dem kommerziellen Polymeren wurden 1982 durch Extraktion vielgliedrige Ringe des Typs 3 in winzigen Ausbeuten (3a: 0.01%, 3b: 0.02%) gewonnen und durch Sublimation gereinigt ²⁾.

Wir gingen davon aus, daß Aussagen zur Strukturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit möglich wären, wenn anstelle der Polymeren einzelne kristalline oligomere Sulfide, insbesondere makrocyclische, zur Verfügung stünden ³⁾.

Anders als bei der beschriebenen Darstellung von PPS aus p-Dichlorbenzol und Na_2S ⁴⁾ konnten wir durch Umsetzung von 4-Bromkupferthiophenolat 1 ⁵⁾ in hoher Verdünnung im Lösungsmittelgemisch Chinolin/Pyridin das bisher unbekannte Hexamere 3c selektiv in überraschend hohen Ausbeuten von 60-65% synthetisieren:



Daneben erhält man in geringen Mengen (ca. 3%) das Cyclopentamere 3b. Die mühsame teilweise Trennung der oligomeren Makrocyclen durch Sublimation ²⁾ entfällt bei unserer vom Kupferthiophenolat ausgehenden nucleophilen Substitu-

Daß die Dotierung von 3c mit Iod im Gegensatz zum Polymeren (PPS) nicht zum Erfolg führt, legt den Schluß nahe, daß zum Erzielen der Leitfähigkeit eine Vernetzung und/oder Polymerisation des Cyclus stattgefunden hat. Dafür spricht auch, daß das zuvor dotierte Material nach Extraktion des Dotierungsmittels mit Wasser bis 330°C nicht schmilzt. Außerdem treten im IR-Spektrum neue Banden auf, die auf eine Drei- und Vierfach-Substitution der Benzolringe deuten. Allerdings ist es nicht mit dem des dotierten und extrahierten PPS identisch; die elektrische Leitfähigkeit dürfte durch Vernetzen der Makroringe unter zumindest teilweisem Erhalt der Ringstruktur zustandekommen.

Dotierung von 7 mit SbF_5 führt zu einem schwarzen Feststoff mit einer SbF_6^- -Konzentration von 68%, was einem Dotierungsgrad von 1 entspricht. Auch hier werden Leitfähigkeitswerte von $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ erhalten. Die Unschmelzbarkeit der dotierten und anschließend mit H_2O extrahierten Substanz, sowie signifikante Änderungen im IR-Spektrum sprechen auch hier für eine Vernetzung als Ursache der Leitfähigkeit.

Die Erkenntnis, daß auch Verbindungen mit kombinierten Struktureinheiten (Aryl-S-, Aryl-Aryl-Bindungen) elektrisch leitend sein können, sollte auch bei entsprechenden linearen Polymeren von theoretischem und praktischem Interesse sein. Definierte kristalline Cyclooligomere, von denen sich leichter als von Polymeren Einkristalle erhalten lassen dürften, könnten in manchen Fällen praktische Alternativen darstellen und zur Theorie der elektrischen Leitung organischer Molekülverbände beitragen.

Die gezielte Synthese großer Ringe mit 1,4-verknüpften Aren-Einheiten ⁹⁾ ist darüber hinaus wichtig, weil sie versteifte Molekülhohlräume zugänglich macht, die für Rezeptor- und Enzym-Modellstudien vorteilhaft sind ¹⁰⁾. Wegen der Ausbildung eines Wulstes an der Hohlraumperipherie durch die senkrecht zur Ringebene stehenden Benzolringe sind die para-verbrückten Phane obiger Typen hierzu besonders geeignet. In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, daß kristallines 3c Chloroform so stark einschließt, daß es auch im Vakuum bei 140°C/0.01 Torr nur schwierig zu entfernen ist ¹¹⁾.

Darstellung des Hexameren 3c bzw. des Tetrameren 7: Eine Suspension von 20.0 mmol Kupferthiophenolat in 1.5 l absol. Chinolin und 150 ml absol. Pyridin wird 24 h unter Argon-Atmosphäre zum Sieden erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird i. Vak. auf ca. 150 ml eingeengt und in 800 ml 50-proz. wäßriges Methanol gegeben. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, dreimal mit je 100 ml konz. Salzsäure 1 h gerührt und der verbleibende Rückstand anschließend mit Wasser HCl-frei gewaschen. Das trockene Pulver wird mit Aceton und Ether gewaschen und an Kieselgel (SiO_2 60, Merck) mit Chloroform als Eluent chromatographiert. Das erhaltene Rohprodukt wird zweimal mit heißem Essigester extrahiert, um offenkettige Verbindungen zu entfernen.

3c: Ausb. 60-65%, Schmp. 200-202°C. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int.}}$): $\delta = 7.24$ (s).

$\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{S}_6$, ber. 648.0195, gef. 648.0202 (MS).

7: Ausb. 23%, Schmp. >300°C. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int.}}$): $\delta = 7.36, 7.5$ (AA'BB', $J = 7$ Hz). $\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{S}_4$, ber. 736.387, gef. 736.375 (MS).

Wir danken den Herren Prof. Dr. W. Swodenk und Dr. J. Hocker (Bayer AG, Leverkusen) sowie Prof. Dr. M. Hanack (Tübingen) für Leitfähigkeitsmessungen, Prof. Dr. G. Wegner für wertvolle Ratschläge. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

- 1) G. Wegner, *Angew. Chem.* **93**, 352 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 361 (1981).
L.W. Shacklette, R.L. Elsenbaumer, R.R. Chance, H. Eckhardt, J.E. Frommer, R.H. Boughman, *J. Chem. Phys.* **75** (4), 1919 (1981).
T.C. Clarke, K.K. Kanazawa, V.Y. Lee, J.F. Rabolt, J.R. Reynolds, G.B. Street, *Chemica Scripta* **17**, 161 (1981).
- 2) M.L. Kaplan, W.D. Reents, Jr., *Tetrahedron Lett.* **23**, 373 (1982).
- 3) Zur Leitfähigkeit dotierter linearer "Oligothiophene" siehe: Y. Cao, Q. Wu, K. Guo, R. Qian, *Makromol. Chem.* **185**, 389 (1984).
- 4) J.N. Short, H.W. Hill, Jr., *Chem. Technol.* **2**, 481 (1972).
- 5) C.E. Handlovits, R.A. Fouty, A.W. Anderson, *Macromol. Synth.* **3**, 131 (1968).
- 6) 6 wurde mit 81% Ausb. dargestellt durch Reduktion von 4-Biphenylsulfonsäurechlorid mit rotem Phosphor und Iod in Eisessig zu Bis(4'-brom-4-biphenyl)disulfid: Schmp. 174-175°C; $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int.}}$, 90 MHz): $\delta = 7.38, 7.76$ (AA'BB', 4H, $J_{\text{AB}} = 6$ Hz), 7.51, 7.59 (AA'BB', 4H, $J_{\text{AB}} = 3$ Hz). $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{S}_2$, ber. 529.9022, gef. 529.9043; ber. 528.9075, gef. 528.9102; ber. 527.9041, gef. 527.9074; ber. 525.9061, gef. 525.9107 (MS). Ber. C 54.56, H 3.05; Gef. C 54.33, H 2.93. Anschließende Umsetzung mit aktiviertem Kupferpulver in n-Hexan/Pyridin unter Argon ergibt 6 mit Schmp. >300°C in 95% Ausbeute.
- 7) Die Darstellung des Silbersalzes erfolgte aus p-Bromthiophenol und Silbernitrat in Ethanol: Ausb. 90%, Schmp. >300°C. Die Cyclisierung nach dem Standardverfahren ergab 3c in 30% Ausbeute.
- 8) Ausb. 2%; Chromatographie an Kieselgel mit Chloroform als Eluent.
- 9) Vgl. F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **115**, 157 (1983), S. 159.
- 10) F. Vögtle, W.M. Müller, *Naturwissenschaften* **71**, 148 (1984).
- 11) Nach 2 h "Trocknen" sind pro Molekül 3c 0.5 Äquivalente CHCl_3 eingeschlossen. Ber. C 61.06, H 3.44; Gef. C 60.52, H 3.47. Nach weiteren 4 h verbleiben pro Cyclus 0.25 Äquivalente CHCl_3 : Ber. C 63.75, H 3.59; Gef. C 63.66, H 3.55.

(Received in Germany 28 April 1984)