

Synthese vielgliedriger Kohlenwasserstoffringe durch mehrfache Ringkontraktion via Sulfonpyrolyse

Joachim Grütze und Fritz Vögtle*

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

Eingegangen am 6. August 1976

Es wird eine Synthesemethode für vielgliedrige Kohlenwasserstoffringe beschrieben, bei der vielgliedrige Mono- bzw. Oligosulfide (z. B. **5**) zu den Sulfonen (**6**) oxidiert werden, deren Pyrolyse die Kohlenwasserstoffringe (**7**) ergibt. Die Methode erlaubt nicht nur den Aufbau von Ethano-
brücken, sondern die Synthese von Ringverbindungen, bei denen sich zwischen zwei aromatischen Ringen Brücken fast beliebiger Länge befinden. Die Brücke kann auch Heteroatome (z. B. Sauerstoff in 3-Oxapentan-Einheiten) enthalten. Bemerkenswert ist die Extrusion dreier SO₂-Gruppen aus einer einzigen Brücke in **11**, wobei der Kohlenwasserstoffring **7c** in hoher Ausbeute gebildet wird. Die Synthesemethode wird zunächst am Beispiel überbrückter *o*-Terphenyle beschrieben; jedoch können auch andere Aromaten-Systeme, wie das Biphenyl- und das *m*-Terphenylsystem aliphatisch überbrückt werden. Die Sulfonpyrolyse kann unter bestimmten Bedingungen auch auf *o*-phenylenverbrückte Cyclen wie **13** angewandt werden.

Synthesis of Many-membered Hydrocarbon Rings by Multiple Ring Contraction via Sulfone Pyrolysis

A new method for the synthesis of many-membered hydrocarbon rings is described. Many-membered mono- or oligosulfides (e. g. **5**) are oxidized to the corresponding sulfones (**6**). Pyrolysis of the latter yields the hydrocarbon rings (**7**). The new method not only allows the construction of ethano bridges but permits the synthesis of compounds containing bridges of different lengths between two aromatic systems. The bridge may contain hetero atoms, e. g. oxygen in 3-oxapentane units. A remarkable case is the extrusion of three SO₂ groups from the single bridge in compound **11** with formation of the hydrocarbon ring **7c** in high yield. The new method was first used in the bridged *o*-terphenyl system, but it may also be applied to synthesize aliphatic bridges of different lengths between other aromatic rings, e. g. the biphenyl system or the *m*-terphenyl system. Under special conditions *o*-phenylene-bridged ring systems such as **13** may also be pyrolyzed successfully.

1. Einleitung

Von den zahlreichen Methoden zur Synthese mittel- und vielgliedriger Ringverbindungen führen nur wenige zu Kohlenwasserstoffen. Die Acyloin-Kondensation¹⁾, die

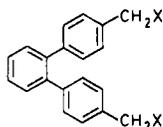
¹⁾ Übersichten: ^{1a)} E. L. Eliel, Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1966. – ^{1b)} B. H. Smith, Bridged Aromatic Compounds, Academic Press, New York 1964; Neuere Arbeit: ^{1c)} D. J. Cram, R. B. Hornby, E. A. Truesdale, H. J. Reich, M. J. Delton und J. M. Cram, Tetrahedron **30**, 1757 (1974).

Wittig-Reaktion²⁾, die oxidative Kupplung von Acetylenen³⁾ und die Thermolyse von Peroxiden⁴⁾ gehören zu den interessantesten.

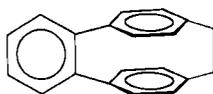
Auch heute fehlen jedoch noch solche Methoden zur Synthese vielgliedriger Kohlenwasserstoffringe, bei denen im ersten Schritt ein — mehr als die letztendlich gewünschte Ringgliederzahl enthaltender — Cyclus dargestellt wird, aus dem in der folgenden Ringkontraktionsreaktion eines oder mehrere der Ringglieder eliminiert werden. Auf diese Weise sollten sich vor allem bisher schwierig oder nicht zugängliche gespannte und sterisch gehinderte Kohlenwasserstoffringe synthetisieren lassen.

Eine einfache derartige „kombinierte Ringaufbau- und Ringverengungsmethode“ stellt die früher von uns gefundene „Sulfonpyrolyse“ von vielgliedrigen benzylicischen Sulfonen dar⁵⁾. Hier wird zunächst ein cyclisches Sulfid (bzw. Oligosulfid) synthetisiert, nach dessen Oxidation zum Sulfon SO_2 pyrolytisch unter Ringverengung eliminiert wird.

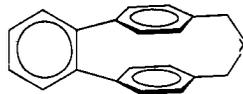
Im 4,4"-überbrückten *o*-Terphenyl — das im Rahmen der vorliegenden Untersuchung als Modellsystem eingesetzt wurde — ist die Notwendigkeit für eine darüber hinausgehende neue Ringverengungsmethode, wie sie in der vorliegenden Arbeit beschrieben wird, deutlich zu erkennen: Aus dem Edukt **1b** ist mit den üblichen metallorganischen Methoden⁶⁾ eine direkte Verknüpfung der beiden benzylicischen CH_2 -Gruppen zum bislang unbekanntem Cyclus **2** nicht möglich; noch gelingt es, mit Natriumsulfid das cyclische Sulfid **3** und damit das Schlüsselsulfon **4** zu erhalten. Die bisher bekannte „Sulfonpyrolyse“-Methode führt daher hier nicht weiter.



1a: X = OH
b: X = Br
c: X = SH



2



3: X = S
4: X = SO_2

2. Prinzip der neuen Methode

Dagegen wäre es denkbar, den für eine solche Überbrückung durch Sulfidschwefel offenbar zu großen Abstand zwischen den beiden benzylicischen CH_2 -Gruppen in **1b** zunächst mit Hilfe eines längeren Zwischenstückes zu überbrücken, das anschließend — evtl. nur zum Teil — wieder in geeigneter Weise abgespalten werden kann (vgl. die Reaktionsfolge **1b** → **2** bzw. **7a**).

²⁾ Übersicht mit zahlreichen Literaturhinweisen: *H. J. Bestmann* und *R. Zimmermann*, *Chem.-Ztg.* **96**, 649 (1974).

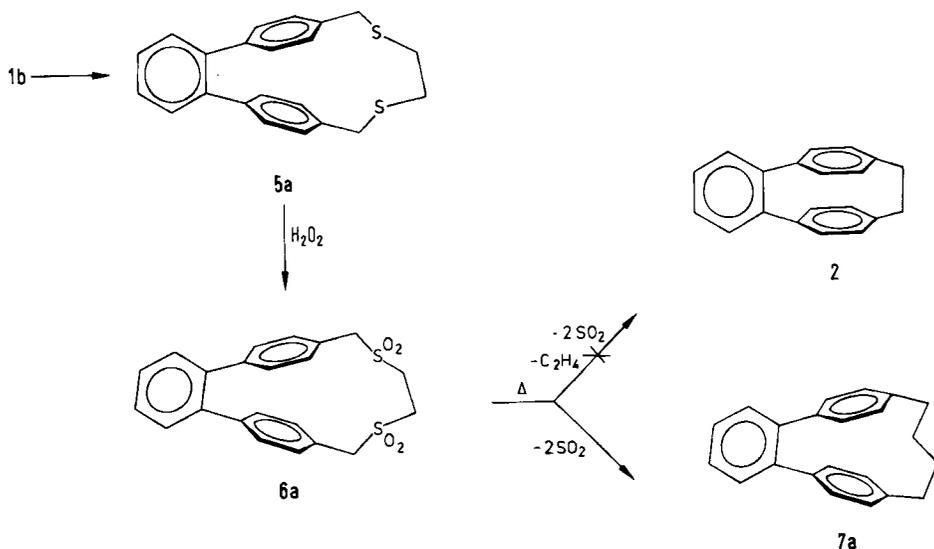
³⁾ Übersicht: *H. Meier*, *Synthesis* **1972**, 235.

⁴⁾ *P. R. Story* und *P. Busch*, *Adv. Org. Chem.* **8**, 67 (1972); *K. Paul*, *P. R. Story*, *P. Busch* und *R. Sanderson*, *J. Org. Chem.* **41**, 1283 (1976).

⁵⁾ ^{5a)} *F. Vögtle*, *Chem. Ber.* **102**, 1449 (1969). — ^{5b)} *Angew. Chem.* **81**, 258 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 274 (1969). — ^{5c)} *Liebigs Ann. Chem.* **728**, 17 (1969). — ^{5d)} *Chem. Ber.* **102**, 3077 (1969).

⁶⁾ Übersicht: *F. Vögtle* und *P. Neumann*, *Synthesis* **1973**, 85.

Die folgende Untersuchung zur Synthese vielgliedriger Kohlenwasserstoffringe beruht auf diesem Gedankengang. Dabei war das zunächst angestrebte Ziel die Synthese des noch unbekanntenen Kohlenwasserstoffs **2**. Dieser Cyclus sollte theoretisch interessante Vergleiche mit dem nicht benzokondensierten [2.2]Paracyclophan-1-en⁷⁾ zulassen. Gegenüber jenem müßte das Gerüst von **2** noch weitergehend fixiert sein; die durch die *ortho*-Ankondensation des dritten Benzolkerns modifizierten Bindungslängen und Bindungswinkel sollten sich meßbar auf die spektroskopischen Eigenschaften auswirken. In diesem Zusammenhang war die Frage zu prüfen, ob ausgehend von dem Disulfon **6a** die Eliminierung zweier Moleküle SO₂ und eines Ethylenmoleküls unter Bildung von **2** in einem Syntheseschritt möglich ist.



3. Aufbau der cyclischen Sulfide

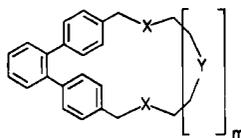
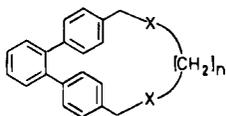
Zur Darstellung des 4,4''-Bis(brommethyl)-*o*-terphenyls (**1b**) wird *o*-Terphenyl mit Brom unter Eisenkatalyse zum 4,4''-Dibrom-*o*-terphenyl umgesetzt⁸⁾, dessen Grignard-Verbindung mit Formaldehyd zur bislang unbekanntenen Bis(hydroxymethyl)-Verbindung **1a** führt, die mit 48proz. Bromwasserstoffsäure **1b** liefert. Das Dithiol **1c** ist wie üblich nach der Thioharnstoffmethode erhältlich.

Die vom *o*-Terphenylsystem abgeleiteten cyclischen Sulfide **5**, **8** und **10** können durch Umsetzung von 4,4''-Bis(brommethyl)-*o*-terphenyl (**1b**) mit den Alkalimetallsalzen der betreffenden Dithiole oder alternativ – wie für den Fall **14b** gezeigt wird – aus *o*-Terphenyl-4,4''-dimethanthiol (**1c**) und 1, ω -Dihalogenalkanen bzw. -oligoalkanen unter Verdünnungsprinzip-Bedingungen erhalten werden.

Die Überbrückung gelingt auch mit 1,2-, 1,3- bzw. 1,4-Benzoldimethanthiolen, wodurch die Cyclen **12**, **14** und **16** erhalten werden.

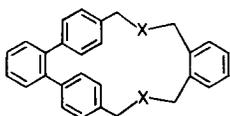
⁷⁾ Übersicht: F. Vögtle und P. Neumann, Fortschr. Chem. Forsch. **48**, 67 (1974).

⁸⁾ H. Meyer und H. A. Staab, Liebigs Ann. Chem. **724**, 30 (1969).

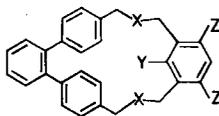


n	X = S	X = SO ₂
2	5a	6a
3	b	b
4	c	c
5	d	d
6	e	e
7	f	f
8	g	g
9	h	h
10	i	i

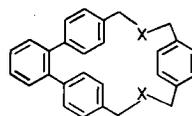
m	Y	X = S	X = SO ₂
1	O	8a	9a
2	O	b	b
3	O	c	c
1	S	10	—
1	SO ₂	—	11



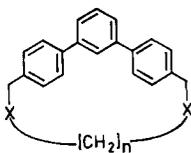
12: X = S
13: X = SO₂



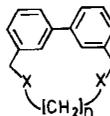
Y	Z	X = S	X = SO ₂
H	H	14a	15a
NO ₂	H	b	b
CH ₃	CH ₃	c	c



16: X = S
17: X = SO₂



n	X = S	X = SO ₂
10	18a	19a
11	b	b

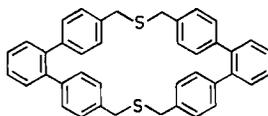


n	X = S	X = SO ₂
4	20a ^{*)}	21a
5	b ^{*)}	b

^{*)} E. Weber, Diplomarb. Univ. Würzburg 1973.

Entsprechend werden die vom *m*-Terphenylsystem und vom Biphenylsystem abgeleiteten Ringe 18 und 20 synthetisiert.

Die Umsetzung von 1b mit Natriumsulfid, die zu dem Sulfid 3 führen sollte, liefert lediglich das entsprechende Dimere 22 (Massenspektrum), das wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht völlig rein erhalten werden konnte.



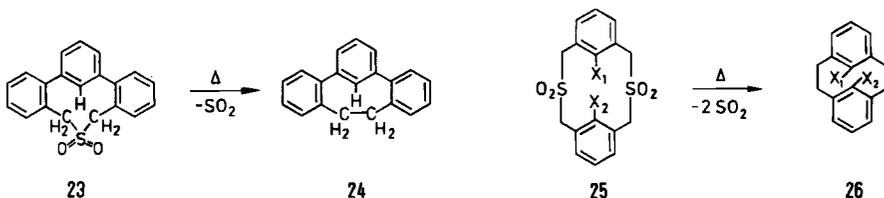
22

4. Oxidation der Dithia-*o*-terphenylphane zu den Sulfonen

Da die cyclischen Sulfide mit $n = 2-4$ in Eisessig nur schwierig löslich sind, wurde hier abweichend von der üblichen Oxidationsmethode (Experimenteller Teil) in die auf 100°C erhitze Suspension in Eisessig so lange Benzol getropft, bis alles gelöst war. Erst dann wurde das als Oxidationsmittel dienende 30proz. H_2O_2 zu der klaren Lösung getropft. Die Sulfone kristallisieren nach Erkalten der Lösung in der Regel aus.

5. Mehrfache Sulfonpyrolyse unter Rekombination der Kohlenstoffkette

Die erste glatt verlaufende Sulfonpyrolyse im mittgliedrigen Ringbereich war die der thermischen Zersetzung des *m*-Terphenylsulfons **23** zum gespannten Kohlenwasserstoffing **24**^{9a)}.



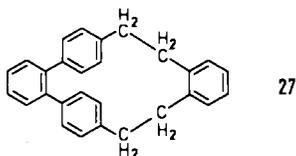
Diese Beobachtung führte dazu, die Methode auch zur Darstellung von [2,2]Metacyclophan-Kohlenwasserstoffen auszunutzen, die unter geeigneten Bedingungen sehr glatt und mit unerwartet hohen Ausbeuten abläuft^{5b)}.

Inzwischen hat sich die Sulfonpyrolyse zur Synthese mittel- und vielgliedriger Ringe allgemein bewährt⁹⁾.

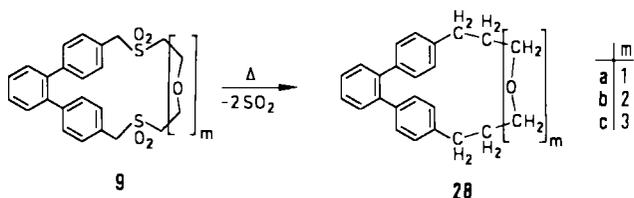
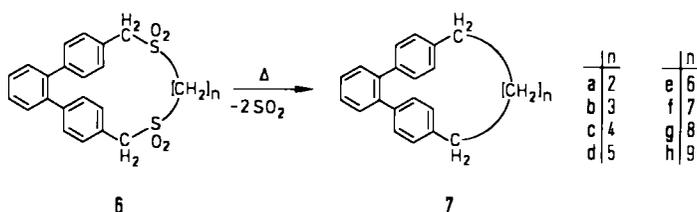
Während die üblichen Disulfon-Pyrolysen im Quarzrohr bei 0.1 Torr und bei Temperaturen zwischen 350 und 500°C ¹⁰⁾ außerordentlich glatt verlaufen, gelingt die ringverengende Desulfurisierung von *o*-phenylenhaltigen Verbindungen, z.B. des Typs **13** unter diesen Bedingungen nicht. Nach systematischer Variation der Pyrolysebedingungen zeigte sich jedoch, daß auch Sulfone mit *o*-Phenyleneinheiten wie **13** in guter Ausbeute (zu **27**) desulfurisiert werden können, wenn die Pyrolysetemperatur höher als üblich gewählt wird, im vorliegenden Fall etwa 1080°C .

⁹⁾ Vgl. z. B. ^{9a)} M. Haenel und H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3585. — ^{9b)} J. Bruhin und W. Jenny, *Chimia* **26**, 420 (1972). — ^{9c)} K.-D. Gundermann und K.-D. Röker, *Angew. Chem.* **85**, 451 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 425 (1973). — ^{9d)} W. Rebařka und H. A. Staab, *Angew. Chem.* **85**, 481 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 776 (1973). — ^{9e)} H. A. Staab und M. Haenel, *Chem. Ber.* **106**, 2190 (1973). — ^{9f)} V. Boekelheide, K. Galuszko und K. S. Szeto, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3201 (1973). — ^{9g)} M. Haenel und H. A. Staab, *Chem. Ber.* **106**, 2203 (1973). — ^{9h)} N. Kannen, T. Umemoto, T. Otsubo und S. Misumi, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 437. — ⁹ⁱ⁾ S. A. Sherrod, R. L. DaCosta, R. A. Barnes und V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1565 (1974). ^{9k)} H. A. Staab und H. Hařfner, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 4397.

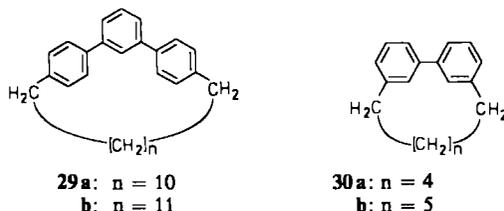
¹⁰⁾ Zusammenstellung der einzelnen Pyrolysedaten siehe Experimentaltteil, Tab. 3.



Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Pyrolysen der Disulfone **6** und **9** führten zu dem überraschenden Ergebnis, daß auch nicht doppelt benzylich gebundene Sulfongruppen in vielgliedrigen Ringen mit guten Ausbeuten (s. Tab. 3) unter Erhaltung aller übrigen Kohlenwasserstoffringglieder eliminiert werden können, wodurch eine neue präparative Synthese von Cyclen des Typs **7** mit fast beliebig langer aliphatischer Brücke gegeben ist¹¹⁾.

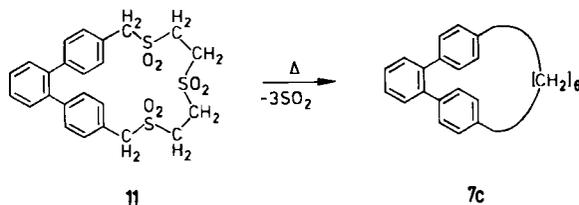


Daß die Methode auch in anderen Ringsystemen funktioniert, wurde durch Darstellung der vom *m*-Terphenyl und vom Biphenyl abgeleiteten vielgliedrigen Kohlenwasserstoffringe **29** und **30** aus den entsprechenden Sulfonen **19** bzw. **21** gezeigt.



Ganz besonders interessant gestaltete sich die Sulfonylpyrolyse des Trisulfons **11**. Während bisher die Schwefelextraktion aus aliphatischen Sulfiden größerer Ringgliederzahl nicht präparativ gelungen ist, ließ sich dieser Heterocyclus unter Eliminierung dreier Schwefeldioxidmoleküle sehr glatt in den um drei Ringglieder verengten Carbo-cyclus **7c** überführen.

¹¹⁾ F. Vögtle und J. Grütze, *Angew. Chem.* **87**, 543 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 559 (1975).



Damit ist die Synthese oligocyclischer mittel- und vielgliedriger Kohlenwasserstoff- und Heterocyclenringe um eine weitere wichtige Perspektive bereichert. Nach den bisher gewonnenen Erfahrungen dürfte die mehrfache Sulfonypyrolyse des in dieser Arbeit vorgestellten Typs ein neues, sehr allgemein anwendbares und wegen der guten Zugänglichkeit der cyclischen Sulfide¹²⁾ bequemes Verfahren zum Ringaufbau, einschließlich Ringkontraktion um mehrere Brückenglieder pro Brücke, darstellen.

In einigen Fällen konnten aus den Massenspektren wertvolle Hinweise auf die Eignung der Sulfone als Edukte für Sulfonypyrolysen abgeleitet werden. Das Auftreten deutlicher $M - SO_2$ - bzw. $M - 2SO_2$ -Peaks im Massenspektrum erwies sich hierbei als gutes Argument für eine erfolgreiche Sulfonypyrolyse.

Die optimale Einstellung der experimentellen Pyrolyseparameter kann, wie sich zeigte, ausschlaggebend für den Erfolg sein. Es sind daher im Versuchsteil einige im Rahmen dieser Arbeit wichtig erscheinende Punkte von allgemeinerem Interesse ausführlicher herausgestellt.

6. Protonenresonanzergebnisse zur Stereochemie der Terphenylophane

Nach Röntgenkristallstruktur-Untersuchungen¹³⁾ sind die Ringebenen der äußeren Aromaten des *o*-Terphenyls gegenüber dem mittleren *o*-Phenylenring um ca. 45° verdrillt, was einem Maximum an mesomerer Wechselwirkung der π -Elektronen und einem Minimum an sterischer Wechselwirkung entsprechen sollte. Auf Grund der Elektronenbeugung ist jedoch eine orthogonale Stellung der äußeren Benzolringe diskutiert worden¹⁴⁾. Berechnungen der chemischen Verschiebung der *o*-Terphenyl-Protonen in Abhängigkeit von der Verdrillung der äußeren Benzolkerne zum mittleren *o*-Phenylenring ergaben demgegenüber unter Berücksichtigung der in Lösung gefundenen experimentellen δ -Werte einen Winkel von 75–80°¹⁵⁾.

Die Verknüpfung der 4,4'-Positionen des *o*-Terphenyls mit molekularen Brücken wirft die Frage auf, ob die Verdrillung der *p*-Phenylenringe in Abhängigkeit von der Brückenlänge variiert wird. Weiter ist zu fragen, ob auch so kurze Brücken gelegt werden können, daß der durch die drei Benzolringe gebildete Winkel von 60° im *o*-Phenylensystem unterschritten wird. In Abb. 1 sind die chemischen Verschiebungen der *p*-Phenylprotonen in Abhängigkeit von der Brückenlänge für die cyclischen Sulfide 5 ebenso wie

¹²⁾ F. Vögtle, J. Grütze, R. Nätcher, W. Wieder, E. Weber und R. Grün, Chem. Ber. **108**, 1694 (1975); E. Weber, W. Wieder und F. Vögtle, ebenda **109**, 1002 (1976); F. Vögtle und R. Nätcher, ebenda **109**, 994 (1976); W. Wieder, R. Nätcher und F. Vögtle, Liebigs Ann. Chem. **1976**, 924; E. Weber und F. Vögtle, Chem. Ber. **109**, 1803 (1976); Liebigs Ann. Chem. **1976**, 891.

¹³⁾ C. J. B. Clews und K. Lonsdale, Proc. R. Soc. London, Ser. A **161**, 493 (1937).

¹⁴⁾ J. L. Karle und L. O. Brockway, J. Am. Chem. Soc. **66**, 1974 (1944).

¹⁵⁾ R. A. Hoffmann, P. O. Kinell und G. Bergström, Ark. Kemi **15**, 533 (1960).

für die Kohlenwasserstoffe **7** aufgetragen. Die Änderung der chemischen Verschiebung der Protonen der *p*-Phenylenringe in Abhängigkeit von der Länge der aliphatischen Brücke ist deutlich zu erkennen, wobei vor allem die weitgehend konstante Differenz $\Delta\delta$ zwischen der Reihe der Sulfide und der Reihe der rein kohlenwasserstoffverbrückten Cyclen auffällt. Ein Unterschied dieser chemischen Verschiebungen ist auch dann noch vorhanden, wenn die Anzahl der Brückenatome bei Sulfid und Kohlenwasserstoff gleich gewählt wird. Hier macht sich der im Vergleich zur C–S-Einfachbindungs-länge kleinere C–C-Bindungsabstand bemerkbar. Die hier beobachtete Beeinflussung der chemischen Verschiebungen geht über die berechneten Werte, die lediglich die Verdrillung der äußeren Benzolringe umfassen, weit hinaus. Daß insbesondere bei den kohlenwasserstoffverbrückten Cyclen mit kurzer Brücke zusätzlich die Ringspannung zum Tragen kommt, zeigt auch der in Abb. 1 durchgeführte Vergleich mit dem äußerst gespannten [2.2]Paracyclophan, dessen δ -Wert¹⁶⁾ mit einem für eine so kurze Brücke zu extrapolierenden im Einklang steht.

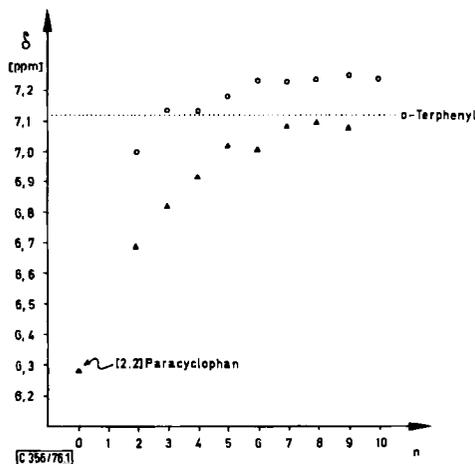


Abb. 1. Abhängigkeit der chemischen Verschiebung δ der Protonen der äußeren Benzolringe von der Länge der aliphatischen Brücke ($\cong n$) für die cyclischen Sulfide **5** (○) und die entsprechenden Kohlenwasserstoffe **7** (▲)

Experimenteller Teil

o-Terphenyl-4,4''-dimethanol (**1a**): 3.50 g (144 mmol) Mg-Späne werden mit wasserfreiem Tetrahydrofuran bedeckt und 28.0 g (72.0 mmol) 4,4''-Dibrom-*o*-terphenyl⁸⁾ in 400 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran innerhalb 3 h unter Rühren bei 70 °C zugetropft und bis zur Auflösung des Magnesiums zum Sieden erwärmt. Anschließend werden 11.0 g (366 mmol) über P₂O₅ getrockneter Paraformaldehyd bei 180 °C Depolymerisationstemperatur mittels nachgereinigtem Stickstoff unter kräftigem Rühren auf die gekühlte Grignard-Lösung sublimiert. Nach 0.5 h Rühren wird mit 25 ml Wasser versetzt und mit 2 N H₂SO₄ angesäuert. Das Lösungsmittelgemisch wird zu $\frac{1}{3}$ eingengt und das Produkt aus den ausgefallenen Magnesiumsalzen mit Aceton extrahiert. Nach vollständigem Einengen des Extraktes wird ein farbloses, viskoses Öl isoliert, das über Al₂O₃ (nach Brockmann, neutral) mit CHCl₃ chromatographiert werden kann. Die geringe

¹⁶⁾ $\delta = 6.34$ ppm; D. J. Cram, C. K. Dalton und G. R. Knox, J. Am. Chem. Soc. **85**, 1088 (1963).

Tab. 1. Zur Darstellung der cyclischen Sulfide; physikalische Daten

Nr.	Bezeichnung	eindosierte Komponenten		g (mmol) ^c	Elutionsmittel	Ausb.
		a g (mmol) ^{a)}	b g (mmol) ^{b)}			
5a	2,5-Dithia[6](4,4')- o-terphenylophan	3.70 (8.9) 1b	0.84 (8.9) 1,2-Ethandithiol	0.68 (17.0) NaOH	CHCl ₃	15
5b	2,6-Dithia[7](4,4')- o-terphenylophan	4.16 (10.0) 1b	1.08 (10.0) 1,3-Propandithiol	0.80 (20.0) NaOH	CHCl ₃ /Benzol (3:1)	15
5c	2,7-Dithia[8](4,4')- o-terphenylophan	4.16 (10.0) 1b	1.22 (10.0) 1,4-Butandithiol/ 0.80 (20.0) NaOH		CHCl ₃ /Benzol (3:1)	24
5d	2,8-Dithia[9](4,4')- o-terphenylophan	3.11 (7.5) 1b	1.01 (7.5) 1,5-Pentandithiol/ 0.50 (14.9) NaOH		CHCl ₃ /Benzol (2:1)	22
5e	2,9-Dithia[10](4,4')- o-terphenylophan	3.72 (8.9) 1b	1.34 (8.9) 1,6-Hexandithiol/ 0.71 (17.9) NaOH		CHCl ₃ /Benzol (2:1)	24
5f	2,10-Dithia[11](4,4')- o-terphenylophan	2.54 (6.1) 1b	1.00 (6.1) 1,7-Heptandithiol/ 0.49 (12.2) NaOH		CHCl ₃ /Benzol (2:1)	23
5g	2,11-Dithia[12](4,4')- o-terphenylophan	4.16 (10.0) 1b	1.78 (10.0) 1,8-Octandithiol/ 0.80 (20.0) NaOH		CHCl ₃ /Benzol (2:1)	23
5h	2,12-Dithia[13](4,4')- o-terphenylophan	4.16 (10.0) 1b	1.92 (13.0) 1,9-Nonandithiol/ 1.04 (26.0) NaOH		CHCl ₃ /Benzol (2:1)	13
5i	2,13-Dithia[14](4,4')- o-terphenylophan	4.16 (10.0) 1b	2.06 (10.0) 1,10-Decandithiol/ 0.80 (20.0) NaOH		CHCl ₃ /Benzol (2:1)	11
8a	5-Oxa-2,8-dithia[9]- (4,4')-o-terphenylophan	2.90 (7.0) 1b	1.96 (7.0) 3-Oxapentan- 1,5-dithiol		CHCl ₃ /Benzol (3:1)	14
8b	5,8-Dioxa-2,11-dithia- [12](4,4')-o-ter- phenylophan	4.16 (10.0) 1b	1.82 (10.0) 3,6-Dioxaocetan- 1,8-dithiol	0.80 (20.0) NaOH	CHCl ₃ /Benzol (2:1)	19
8c	5,8,11-Trioxa-2,14- dithia[15](4,4')-o-ter- phenylophan	4.16 (10.0) 1b	2.46 (10.0) 3,6,9-Trioxaundecan- 1,11-dithiol	0.80 (20.0) NaOH	CHCl ₃ /Benzol (2:1)	7
10	2,5,8-Trithia[9](4,4')- o-terphenylophan	5.73 (13.8) 1b	2.13 (13.8) 3-Thiapentan- 1,5-dithiol		CHCl ₃	9
12	2,11-Dithia[3]ortho- benzeno[3](4,4')-o- terphenylophan	4.16 (10.0) 1b	1.70 (10.0) 1,2-Benzol- dimethanthiol/ 0.80 (20.0) NaOH		CHCl ₃	12
14a	2,11-Dithia[3]meta- benzeno[3](4,4')-o- terphenylophan	4.16 (10.0) 1b	1.70 (10.0) 1,3-Benzol- dimethandiol	0.80 (20.0) NaOH	CHCl ₃	17
14b	9-Nitro-2,11-dithia- [3]metabenzeno[3]- (4,4')-o-terphenylophan	3.07 (9.5) 1c	2.99 (9.5) 1,3-Bis(brommethyl)- 2-nitrobenzol	0.76 (19.0) NaOH	CHCl ₃ /Benzol (3:1)	9
14c	5,7,9-Trimethyl-2,11- dithia[3]metabenzeno- [3](4,4')-o-ter- phenylophan	4.16 (10.0) 1b	1.96 (10.0) 2,4,6-Trimethyl- 1,3-benzol- dimethanthiol	0.80 (20.0) NaOH	CHCl ₃	19
16	2,11-Dithia[3]paraben- zeno[3](4,4')-o- terphenylophan	4.16 (10.0) 1b	1.70 (10.0) 1,4-Benzol- dimethanthiol/ 0.80 (20.0) NaOH		CHCl ₃	17
18a	2,13-Dithia[14](4,4')- m-terphenylophan	4.16 (10.0) 1b	2.06 (10.0) 1,10-Decandithiol/ 0.80 (20.0) NaOH		CHCl ₃	26
18b	2,14-Dithia[15](4,4')- m-terphenylophan	4.16 (10.0) 1b	2.20 (10.0) 1,11-Undecandithiol/ 0.80 (20.0) NaOH		CHCl ₃	11

^{a)} Gelöst in 250 ml Benzol/Ethanol (1:1).^{b)} Gelöst in 250 ml Ethanol.^{c)} Gelöst in 250 ml Ethanol.^{d)} CH₃-Absorptionen: δ = 0.76 (s, 3H), 2.46 ppm (s, 6H).

Tab. 1 (Fortsetzung)

Schmp., °C (umkrist. aus)	Summenformel (Mol.-Masse) M ⁺ (MS)	Analyse			¹ H-NMR (δ in ppm)		
		C	H	S	Benzyl-CH ₂	Brücken-CH ₂	Aromaten-H
150–153 (Aceton)	C ₂₄ H ₂₆ S ₂ (348.5) 348	Ber. 75.81	5.78	18.39	3.65 (s)	2.02 (s)	7.01 (s) 7.66 (s)
132–134 (CHCl ₃ /Aceton 2:1)	C ₂₃ H ₂₂ S ₂ (362.5) 362	Ber. 76.19	6.11	17.68	3.71 (s)	1.65 (m) 2.16 (t, J = 5 Hz)	7.13 (q) 7.55 (s)
165–168 (Aceton)	C ₂₄ H ₂₄ S ₂ (376.8) 376	Ber. 76.54	6.42	17.02	3.73 (s)	1.60 (m) 2.02 (m)	7.13 (s) 7.51 (s)
139–146 (Aceton)	C ₂₃ H ₂₆ S ₂ (390.6) 390	Ber. 76.87	6.70	16.41	3.73 (s)	1.47 (m) 1.63 (m) 2.68 (m)	7.18 (s) 7.66 (s)
135–136 (Aceton/CHCl ₃ 3:1)	C ₂₆ H ₂₈ S ₂ (404.6) 404	Ber. 77.17	6.97	15.84	3.70 (s)	1.31 (m) 1.59 (m) 2.30 (s)	7.23 (s) 7.61 (s)
118–119 (CHCl ₃ /Aceton 1:1)	C ₂₂ H ₃₀ S ₂ (418.6) 418	Ber. 77.46	7.22	15.21	3.63 (s)	1.27 (m) 2.24 (m) 3.63 (s)	7.18 (s) 7.38 (s)
127–129 (Aceton/Methanol 3:1)	C ₂₈ H ₃₂ S ₂ (432.7) 432	Ber. 77.72	7.45	14.82	3.63 (s)	1.22 (m) 2.25 (m)	7.19 (s) 7.37 (s)
101–103 (Aceton/Methanol 5:1)	C ₂₅ H ₃₄ S ₂ (446.7) 446	Ber. 77.97	7.67	14.35	3.62 (s)	1.23 (m) 2.25 (m)	7.1 (s) 7.37 (s)
89–92 (Aceton/Methanol 5:1)	C ₃₀ H ₃₆ S ₂ (460.7) 460	Ber. 78.20	7.87	13.91	3.63 (s)	1.22 (m) 2.25 (m)	7.19 (s) 7.37 (s)
157–159 (Aceton)	C ₂₄ H ₂₄ OS ₂ (392.6) 392	Ber. 73.42	6.16	16.33	3.85 (s)	2.60 (t) 3.73 (t)	7.09 (q) 7.54 (s)
117–118 (Aceton)	C ₂₆ H ₂₈ O ₂ S ₂ (436.6) 436	Ber. 71.52	6.46	14.68	3.82 (s)	2.63 (t) 3.75 (t)	7.11 (q) 7.45 (s)
110–112 (Aceton/MeOH 1:1)	C ₂₈ H ₃₂ O ₃ S ₂ (480.7) 480	Ber. 69.96	6.71	13.34	3.89 (s)	2.60 (t) 3.73 (t)	7.25 (q) 7.53 (s)
110–111 (Aceton)	C ₂₄ H ₂₄ S ₃ (408.6) 408	Ber. 70.54	5.91	23.53	3.72 (s)	2.57 (s)	7.20 (s) 7.46 (s)
192–195 (CHCl ₃ /Aceton 1:1)	C ₂₈ H ₂₄ S ₂ (424.6) 424	Ber. 79.20	5.92	15.10	3.28 (s) 3.65 (s)		7.08 (s) 7.31 (t) 7.46 (s)
175–177 (CHCl ₃ /MeOH 4:1)	C ₂₈ H ₂₄ S ₂ (424.6) 424	Ber. 79.20	5.92	15.10	3.41 (s) 3.61 (s)		6.26 (s, H ₁) 7.27 (s) 7.36 (s) 7.58 (s)
190–193 (CHCl ₃)	C ₂₈ H ₂₂ NO ₂ S ₂ (469.6) 469	Ber. 71.61	4.99	13.65	3.80 (s) 3.83 (s)		7.08 (s) 7.40 (s)
241–242 (CHCl ₃ /Aceton 1:1)	C ₃₁ H ₃₀ S ₂ (466.7) 466	Ber. 79.78	6.47	13.74	3.66 (s) 3.75 (s)	*)	6.71 (s, H ₁) 7.37 (s) 7.47 (m)
172–175 (CHCl ₃ /MeOH 2:1)	C ₂₈ H ₂₄ S ₂ (424.6) 424	Ber. 79.20	5.92	15.10	3.45 (s) 3.63 (s)		7.28 (s) 7.33 (s) 7.52 (s)
149–151 (Aceton)	C ₃₀ H ₃₆ S ₂ (460.7) 460	Ber. 78.20	7.87	13.91	3.72 (s)	1.43 (m) 2.21 (t)	7.13 (q) 7.36 (m)
111–113 (Aceton/MeOH 5:1)	C ₃₁ H ₃₈ S ₂ (474.8) 474	Ber. 78.42	8.06	13.50	3.73 (s)	1.42 (m) 2.22 (t)	7.12 (q) 7.36 (m)

Polarität der Nebenprodukte (*o*-Terphenyl und *o*-Terphenyl-4-methanol) ermöglicht mit CHCl_3 befriedigende Reinigung von **1a**, das die geringste Wanderungsgeschwindigkeit zeigt und nach Entwicklung der Säule mittels CHCl_3 /Methanol (2:1) eluiert werden kann. Ausb. 9.4 g (45%), Schmp. 119–120°C (aus Aceton).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.00 (s, verbreitert, 2 O–H), 4.61 (s, 4H, CH_2 -benzyl.), 7.18 (s, 8H arom.), 7.43 ppm (s, 4H arom.). – IR (KBr): 3425 cm^{-1} (O–H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (290.3) Ber. C 82.73 H 6.24 Gef. C 82.92 H 6.29

4,4''-Bis(brommethyl)-*o*-terphenyl (**1b**): 9.00 g (31.0 mmol) fein gepulvertes **1a** werden bei 100°C mit 72 ml 48proz. Bromwasserstoffsäure unter kräftigem Rühren versetzt. Nach 2.5 h liegt eine farblose Emulsion vor, die sich bei Raumtemp. auftrennt und deren organischer Bestandteil nach wenigen Stunden erstarrt. Das Produkt wird in 150 ml CHCl_3 gelöst, neutralisiert und nach Trocknen über Na_2SO_4 das Lösungsmittel i. Vak. vollständig entfernt. Ausb. 7.63 g (59%), Schmp. 115–117°C (aus Aceton).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 4.45 (s, 4H, CH_2 -benzyl.), 7.25 (q, $J_{\text{AB}} = 8\text{ Hz}$, 8H arom.), 7.43 ppm (s, 4H arom.). – IR (KBr): 677 cm^{-1} (C–Br; verbreitert).-

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Br}_2$ (416.1) Ber. Br 38.40 Gef. Br 38.30 Mol.-Masse 416 (MS)

o-Terphenyl-4,4''-dimethanthiol (**1c**): Zu 2.88 g (6.9 mmol) **1b** in 500 ml Ethanol werden 1.06 g (14.0 mmol) Thioharnstoff bei Raumtemp. gefügt und 4 h unter Rühren zum Sieden erhitzt. Anschließend werden 0.82 g (20.0 mmol) NaOH in 10 ml Wasser in die erkaltete Lösung getropft, 2 h zum Sieden erwärmt, darauf unter Eiskühlung mit 2 N H_2SO_4 neutralisiert und das Produkt durch Ausschütteln mit Benzol abgetrennt. Nach Trocknen über Na_2SO_4 Ausb. 780 mg (35%), Schmp. 98–99°C (aus Aceton/Ethanol 2:1).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.76 (t, $J_{\text{m}} = 4.5\text{ Hz}$, 2H), 3.83 (d, $J_{\text{d}} = 6\text{ Hz}$, 4H), 7.20 (t, unauflöses AB-System, 8H arom.), 7.45 ppm (s, 4H arom.).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{S}_2$ (322.5) Ber. S 19.88 Gef. S 19.62 Mol.-Masse 322 (MS)

Allgemeine Vorschrift für die Cyclisierung unter Verdünnungsprinzip-Bedingungen von 4,4''-Bis(brommethyl)-*o*-terphenyl (**1b**) mit aliphatischen 1, ω -Alkandithiolen: Bei den folgenden Versuchen werden drei Komponenten, a, b und c oder zwei Komponenten a und b (s. Tab. 1) aus drei bzw. zwei Präzisionsstropfrichtern gleichmäßig und synchron unter kräftigem Rühren und Sieden innerhalb von 7 h in das Reaktionsmedium 600 ml Ethanol und 600 ml Benzol gegeben. Nach Beendigung des Zutropfens wird noch weitere 3 h unter Sieden gerührt und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. vollständig entfernt. Der verbleibende Rückstand wird 2mal mit je 100 ml heißem CHCl_3 extrahiert, filtriert und die hellgelbe Lösung stark eingengt. Wegen der geringen Kristallwachstumsgeschwindigkeit von *o*-Terphenyl-Verbindungen und der auch durch Verunreinigung mit Oligo- und Polymeren gehinderten Kristallisationstendenz ist Reinigung durch Säulenchromatographie notwendig (Al_2O_3 , Woelm, neutral, Aktivitätsstufe I–II). Die chromatographische Trennung ist einfach und wirkungsvoll mit einer UV-Lampe zu verfolgen.

Allgemeine Vorschrift zur Oxidation der cyclischen Sulfide zu den Sulfoxiden: 1.00 mmol des Sulfids werden bei 70°C mit einem Gemisch aus 40 ml Eisessig und 10 ml Benzol versetzt, bis eine klare Lösung entstanden ist (vgl. hierzu Abschnitt 4). Unter Rühren werden 20 ml 30proz. H_2O_2 zugefügt und die Mischung 3–4 h bei 70°C gehalten. Die beim Stehenlassen bei 20°C nach einigen Stunden gebildeten farblosen Kristalle werden mehrmals mit Wasser, Ethanol und Ether gewaschen. Sollte keine Kristallisation erfolgen, so wird unter gleichzeitiger Zerstörung überschüssigen Oxidationsmittels das Produkt durch Zugabe von Natriumhydrogensulfid-Lösung ausgefällt. Ausbeuten, Schmelzpunkte und weitere Details siehe Tab. 2.

Pyrolyseapparatur und -technik

Die in dieser Arbeit entwickelte Pyrolyseapparatur ist eine Mikroapparatur, in der Sulfonmengen von ca. 10–100 mg pyrolysiert wurden; zweifellos sind die Pyrolysen aber auch in größerem Maßstab durchführbar.

Das 25 cm lange Pyrolysenrohr aus Quarzglas mit einem Innendurchmesser von 4 mm ist für präparative Ansätze an einer Seite abgeschmolzen. Es ist waagrecht geführt und mündet über eine Schraubverbindung mit Silikon-Dichtung in ein weiteres Glasrohr, in das von der anderen Seite her ein Kühlfinger hineinragt, über den auch die Verbindung zur Vakuumpumpe hergestellt wird (Abb. 2). Diese Vorrichtung gewährleistet eine elastische und spannungsfreie Verbindung des Reaktionsrohres mit der Pumpe.

Bei der skizzierten Anordnung wurde nicht im Stickstoff- oder Edelgasstrom gearbeitet. Wie unten noch diskutiert wird, stellt dies im vorliegenden Fall keinen Nachteil dar, wenn ausreichend evakuiert wird. Dagegen führt nicht hinreichendes Evakuieren zur Verkohlung der Substanzen.

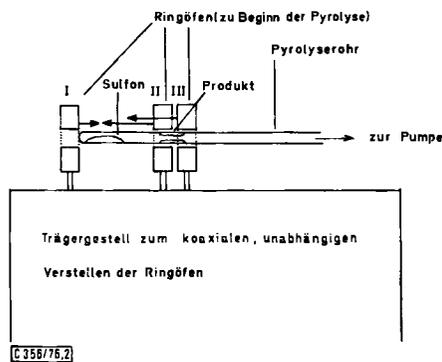


Abb. 2. Pyrolyseapparatur, schematisch. Die fett gezeichneten Pfeile markieren die Position der Ringöfen nach Beendigung der Pyrolyse

Als Wärmequellen werden vier eigens hergestellte Ringöfen verwendet, die unabhängig voneinander horizontal koaxial verschiebbar auf einem Leichtmetall-Gestell montiert sind und mit Drehknöpfen mechanisch bewegt werden können. Jeder Ofen wird über einen separaten Transformator mit Strom versorgt, so daß sie individuell auf eine bestimmte Temperatur eingestellt werden können. Da die Ringöfen lückenlos zusammengeschoben werden können, lassen sich auf diese Weise unterschiedlich lange Pyrolysezonen erreichen (Abb. 2). Wichtig ist, daß die Heizdrahtwicklung der Ringöfen jeweils bis zu ihren äußeren Enden reicht; dadurch wird eine gleichmäßige Temperaturverteilung von der Mitte bis zum Ende der Ringöfen erreicht. Andernfalls besteht die Gefahr, daß sich in der kälteren Zone zwischen zwei zusammengeschobenen Öfen Substanz ansammelt.

Nach Einfüllen von ca. 50–100 mg des Sulfons werden die Ringöfen auf die gewünschte Temperatur eingestellt, die mit Hilfe von Thermochromiestiften kontrolliert werden kann. In der Regel wurde der Ringofen I zum Sublimieren des Sulfons verwendet, während die dicht zusammengeschobenen Ringöfen II und III eine gemeinsame Pyrolysezone von etwa 4 cm Länge bildeten. Während der Pyrolyse wird nun der Ringofen I langsam – nach Maßgabe der Sublimationsgeschwindigkeit – an den Ringofen II herangeschoben, wodurch das Sulfon gezwungen wird, durch den vorgeheizten Ringofen II hindurchzuzublimieren.

Tab. 2. Zur Darstellung der cyclischen Sulfone; physikalische Daten

Nr.	Bezeichnung	Ansatz (mg; mmol)	Ausb. (mg; %)	Schmp. ^{a)} (°C)	Summenformel (Mol.-Masse) M ⁺ (MS)
6a	2,5-Dithia[6](4,4'')- <i>o</i> -terphenylophan-2,2,5,5-tetraoxid	250; 0.71	225; 77	360 (Zers.)	C ₂₂ H ₂₀ O ₄ S ₂ (412.5) 412
6b	2,6-Dithia[7](4,4'')- <i>o</i> -terphenylophan-2,2,6,6-tetraoxid	250; 0.69	259; 86	295–297	C ₂₃ H ₂₂ O ₄ S ₂ (426.5) 426
6c	2,7-Dithia[8](4,4'')- <i>o</i> -terphenylophan-2,2,7,7-tetraoxid	250; 0.66	210; 71	325–327	C ₂₄ H ₂₄ O ₄ S ₂ (440.5) 440
6d	2,8-Dithia[9](4,4'')- <i>o</i> -terphenylophan-2,2,8,8-tetraoxid	250; 0.64	251; 86	262–264	C ₂₅ H ₂₆ O ₄ S ₂ (454.6) 454
6e	2,9-Dithia[10](4,4'')- <i>o</i> -terphenylophan-2,2,9,9-tetraoxid	250; 0.64	242; 85	272–275	C ₂₆ H ₂₈ O ₄ S ₂ (468.6) 468
6f	2,10-Dithia[11](4,4'')- <i>o</i> -terphenylophan-2,2,10,10-tetraoxid	250; 0.60	247; 86	325–326	C ₂₇ H ₃₀ O ₄ S ₂ (482.6) 482
6g	2,11-Dithia[12](4,4'')- <i>o</i> -terphenylophan-2,2,11,11-tetraoxid	250; 0.58	233; 81	271–273	C ₂₈ H ₃₂ O ₄ S ₂ (496.6) 496
6h	2,12-Dithia[13](4,4'')- <i>o</i> -terphenylophan-2,2,12,12-tetraoxid	250; 0.56	211; 74	239–242	C ₂₉ H ₃₄ O ₄ S ₂ (510.7) 510
6i	2,13-Dithia[14](4,4'')- <i>o</i> -terphenylophan-2,2,13,13-tetraoxid	256; 0.54	218; 76	253–255	C ₃₀ H ₃₆ O ₄ S ₂ (524.7) 524
9a	5-Oxa-2,8-dithia[9](4,4'')- <i>o</i> -terphenylophan-2,2,8,8-tetraoxid	200; 0.51	210; 90	297–299	C ₂₄ H ₂₄ O ₅ S ₂ (456.5) 456
9b	5,8-Dioxa-2,11-dithia[12](4,4'')- <i>o</i> -terphenylophan-2,2,11,11-tetraoxid	288; 0.66	206; 60	232–234	C ₂₆ H ₂₈ O ₆ S ₂ (500.6) 500
9c	5,8,11-Trioxa-2,14-dithia[15](4,4'')- <i>o</i> -terphenylophan-2,2,14,14-tetraoxid	243; 0.50	237; 87	235–238	C ₂₈ H ₃₂ O ₇ S ₂ (544.7) 544
11	2,5,8-Trithia[9](4,4'')- <i>o</i> -terphenylophan-2,2,5,5,8,8-hexaoxid	250; 0.85	348; 80	330–332	C ₂₄ H ₂₄ O ₆ S ₃ (504.6) 504
13	2,11-Dithia[3]orthobenzeno[3](4,4'')- <i>o</i> -terphenylophan-2,2,11,11-tetraoxid	250; 0.59	230; 80	355 (Zers.)	C ₂₈ H ₂₄ O ₄ S ₂ (488.6) 424: M ⁺ – SO ₂
15a	2,11-Dithia[3]metabenzeno[3](4,4'')- <i>o</i> -terphenylophan-2,2,11,11-tetraoxid	250; 0.59	210; 73	323–324	C ₂₈ H ₂₄ O ₄ S ₂ (488.6) 488
15b	9-Nitro-2,11-dithia[3]metabenzeno[3](4,4'')- <i>o</i> -terphenylophan-2,2,11,11-tetraoxid	250; 0.53	210; 74	295 (Zers.)	C ₂₈ H ₂₃ NO ₆ S ₂ (533.7) 533

Tab. 2 (Fortsetzung)

Nr.	Bezeichnung	Ansatz (mg; mmol)	Ausb. (mg; %)	Schmp. ^{a)} (°C)	Summenformel (Mol.-Masse) M ⁺ (MS)
15c	5,7,9-Trimethyl-2,11-dithia[3]-metabenzeno[3]((4,4'')-o-terphenylophan-2,2,11,11-tetraoxid	250; 0.53	225; 80	350 (Zers.)	C ₃₁ H ₃₀ O ₄ S ₂ (530.7) 530
17	2,11-Dithia[3]parabenzeno[3]((4,4'')-o-terphenylophan-2,2,11,11-tetraoxid	100; 0.33	95; 82	337–338	C ₂₈ H ₂₄ O ₄ S ₂ (488.6) 488
19a	2,13-Dithia[14]((4,4'')-m-terphenylophan-2,2,13,13-tetraoxid	250; 0.54	255; 89	315–317	C ₃₀ H ₃₆ O ₄ S ₂ (524.7) 524
19b	2,14-Dithia[15]((4,4'')-m-terphenylophan-2,2,14,14-tetraoxid	250; 0.53	184; 65	294–296	C ₃₁ H ₃₈ O ₄ S ₂ (538.7) 538
21a	2,7-Dithia[8](3,3')biphenylophan-2,2,7,7-tetraoxid	250; 0.83	230; 76	324–325	C ₁₈ H ₂₀ O ₄ S ₂ (364.5) 364
21b	2,8-Dithia[9](3,3')biphenylophan-2,2,8,8-tetraoxid	250; 0.79	240; 78	294–295	C ₁₉ H ₂₂ O ₄ S ₂ (378.5) 378

^{a)} Lösungsmittel für die Kristallisation jeweils Trichlormethan/Aceton (1:1).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung gespannter vielgliedriger Kohlenwasserstoffe durch Sulfonpyrolyse: Die Mehrzahl der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Sulfonpyrolysen gelingt bei Anwendung standardisierter Versuchsbedingungen. Abweichungen hiervon sowie Ausbeutangaben sind bei den einzelnen Verbindungen vermerkt (Tab. 3).

50–60 mg des fein gepulverten und gut getrockneten Sulfons werden in das 25 cm lange, einseitig abgeschmolzene Pyrolyse-Quarzrohr (Innendurchmesser 4 mm) so eingebracht, daß die Substanz am geschlossenen Ende locker gepackt ist. Nach Einschieben des Pyrolyserohres in die Ringöfen und Anschluß an eine Vakuum-Ölpumpe wird die Ofentemperatur auf ca. 500°C eingestellt und anschließend das Sulfon bei 0.01 Torr innerhalb von 3–4 min zersetzt.

Das Pyrolysat kondensiert an den kühlen Wandteilen des Zersetzungsrohres, von wo es nach Erkalten durch Chloroform-Extraktion mittels einer Spritze, die mit einer Kanüle versehen ist, einfach isoliert werden kann. Nach Filtration wird der eingeeengte Rückstand auf einer ca. 25 cm langen Säule an Al₂O₃, Woelm, neutral, Aktivitätsstufe I–II, mit Chloroform als Laufmittel chromatographisch gereinigt.

Zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit der Versuchsbedingungen wurden alle Pyrolysen unter annähernd gleichen Versuchsbedingungen mehrmals wiederholt.

Tab. 3. Zur Darstellung der Kohlenwasserstoffringe; physikalische Daten

Nr.	Bezeichnung	Ansatz (mg; mmol)	Pyrolyse- bedin- gung ^{a)} (mg; %)	Schmp. ^{b)} (°C)	Summenformel (Mol.-Masse) M ⁺ (MS)	Analyse C H	Benzyl-CH ₂	¹ H-NMR (CDCl ₃ /TMS, δ in ppm) Brücken-CH ₂	Aromat. H
7a	[4](4,4')- <i>o</i> -Terphenylophan	60; 0.14	500 35; 88	143–146	C ₂₂ H ₁₆ (284.4) 284	Ber. 92.91 7.08 Gef. 92.79 7.00	3.65 (s, 4H)	1.63 (m, 4H)	6.61 (q, J _{AB} = 7 Hz, 8H) 7.58 (s, 4H)
7b	[5](4,4')- <i>o</i> -Terphenylophan	60; 0.14	500 37; 85	205–207	C ₂₃ H ₁₈ (298.4) 298	Ber. 92.56 7.43 Gef. 92.43 7.47	2.28–2.97 (m, 4H)	1.12 (m, 2H) 1.55 (m, 4H)	6.82 (q, J _{AB} = 7 Hz, 8H) 7.42 (s, 4H)
7c	[6](4,4')- <i>o</i> -Terphenylophan	60; 0.13	500 30; 68	177–179	C ₂₄ H ₂₀ (312.4) 312	Ber. 92.26 7.74 Gef. 92.19 7.71	2.44–3.02 (m, 4H)	1.07 (m, 4H) 1.52 (m, 4H)	6.88 (s, 8H) 7.39 (s, 4H)
7d	[7](4,4')- <i>o</i> -Terphenylophan	60; 0.13	500 35; 81	84–87	C ₂₅ H ₂₂ (326.4) 326	Ber. 91.97 8.02 Gef. 91.88 7.97	2.40–2.77 (m, 4H)	1.09 (m, 6H) 1.53 (m, 4H)	6.93 (s, 8H) 7.38 (s, 4H)
7e	[8](4,4')- <i>o</i> -Terphenylophan	50; 0.10	500 30; 82	72–75	C ₂₆ H ₂₄ (340.5) 340	Ber. 91.71 8.28 Gef. 91.62 8.23	2.16–2.73 (m, 4H)	0.70–1.76 (m, 12H)	6.93 (s, 8H) 7.38 (s, 4H)
7f	[9](4,4')- <i>o</i> -Terphenylophan	50; 0.10	650 28; 76	64–67	C ₂₇ H ₂₆ (354.5) 354	Ber. 91.47 8.52 Gef. 91.51 8.53	2.36–2.75 (m, 4H)	0.70–1.75 (m, 14H)	6.95 (s, 8H) 7.48 (s, 4H)
7g	[10](4,4')- <i>o</i> -Terphenylophan	50; 0.10	650 25; 67	50–54	C ₂₈ H ₂₈ (368.5) 368	Ber. 91.24 8.75 Gef. 91.31 8.71	2.35–2.75 (m, 4H)	0.75–1.75 (m, 16H)	6.96 (s, 8H) 7.47 (s, 4H)
7h	[11](4,4')- <i>o</i> -Terphenylophan	40; 0.07	650 20; 66	flüssig	C ₂₉ H ₃₀ (382.5) 382	Ber. 91.04 8.95 Gef. 91.00 8.90	2.35–2.37 (m, 4H)	0.75–1.75 (m, 18H)	6.96 (s, 8H) 7.47 (s, 4H)
27	[2]Orthobenzeno[2](4,4')- <i>o</i> -terphenylophan	60; 0.12	1080 20; 46	138–140	C ₂₄ H ₁₈ O (360.4) 360	Ber. 93.29 6.71 Gef. 93.34 6.68	2.87 (s, 8H)	—	6.74 (s, 8H), 7.28 (m, 4H), 7.49 (s, 4H)
28a	4-Oxa[7](4,4')- <i>o</i> -terphenylophan	65; 0.14	480 24; 52	81–84	C ₂₃ H ₁₆ O (328.4) 328	Ber. 87.76 7.36 Gef. 87.82 7.41	2.00 (t, J = 7 Hz, 4H)	1.85 (m, 4H) 2.55 (t, J = 6 Hz, 4H)	6.93 (s, 8H) 7.43 (s, 4H)
28b	4,7-Dioxa[10](4,4')- <i>o</i> -terphenylophan	65; 0.13	450 30; 63	68–72	C ₂₂ H ₁₈ O ₂ (372.5) 372	Ber. 83.38 7.57 Gef. 83.44 7.61	4.33 (s, 4H)	1.86 (m, 4H) 2.53–3.93 (m, 8H)	7.00 (s, 8H), 7.44 (s, 4H)
28c	4,7,10-Trioxa[13](4,4')- <i>o</i> -terphenylophan	65; 0.12	400 23; 46	48–53	C ₂₁ H ₂₀ O ₃ (416.5) 416	Ber. 80.73 7.74 Gef. 80.79 7.77	4.38 (s, 4H)	3.05 (t, J = 6 Hz, 4H) 3.68 (s, 8H) 3.86 (t, J = 7 Hz, 4H)	7.18 (s, 8H), 7.42 (s, 4H)
29a	[12](4,4')- <i>m</i> -Terphenylophan	50; 0.095	550 25; 67	70–73	C ₃₀ H ₂₆ (396.6) 396	Ber. 90.85 9.14 Gef. 90.88 9.19	2.73 (m, 4H)	0.50–1.74 (m, 20H)	7.14 (q, J _{AB} = 7 Hz, 8H) 7.32 (m, 4H)

Tab. 3. (Fortsetzung)

Nr.	Bezeichnung	Ansatz (mg; mmol)	Pyrolyse- bedin- gung ^{a)}	Ausb. (mg; %)	Schmp. ^{b)} (°C)	Summenformel (Mol.-Masse) M ⁺ (MS)	Analyse C H	Benzyl- <i>i</i> -C ₆ H ₅	¹ H-NMR (CDCl ₃ /TMS, δ in ppm) Brücken-C ₆ H ₄	Aromat. H
29b	[13](4,4')- <i>m</i> -Terphenylophan	50; 0,092	550	27; 72	110–112	C ₃₁ H ₂₆ (410,6) 410	Ber. 90,67 9,32 Gef. 91,00 9,37	2,33 (m, 4H)	0,58–1,75 (m, 24H)	7,14 (q, <i>J</i> _{AB} = 7 Hz, 8H) 7,72 (m, 4H)
30a	[6](3,3')Biphenylophan	40; 0,10	420	10; 42	116–119	C ₂₁ H ₂₀ (236,4) 236	Ber. 91,47 8,52 Gef. 91,52 8,48	2,68 (m, 4H)	1,09 (m, 4H) 1,72 (m, 4H)	7,12 (m, 8H)
30b	[7](3,3')Biphenylophan	40; 0,10	420	12; 46	98–101	C ₁₉ H ₁₄ (250,3) 250	Ber. 91,14 8,85 Gef. 91,28 8,92	2,66 (m, 4H)	1,07 (m, 6H) 1,74 (m, 4H)	7,19 (m, 8H)
	[2]Metabenzeno[2](4,4')- <i>o</i> -terphenylophan	60; 0,12	500	24; 79	124–127	C ₂₂ H ₁₄ (360,4) 360	Ber. 93,29 6,71 Gef. 93,19 6,67	2,95 (s, 8H)	–	6,41 (s, 1H) _i 6,80 (s, 8H) 7,31 (m, 3H) 7,46 (s, 4H)
	4,6,8-Trimethyl[2]metabenzeno[2](4,4')- <i>o</i> -terphenylophan	60; 0,11	550	27; 63	148–150	C ₃₁ H ₃₆ (402,5) 402	Ber. 92,48 7,51 Gef. 92,48 7,51	2,97–3,15 (m, 8H)	–	6,36 (d, 1H) 6,87–6,92 (m, 8H) 7,36 (s, 4H)
	[2]Parabenzeno[2](4,4')- <i>o</i> -terphenylophan	60; 0,12	550	28; 65	132–135	C ₂₇ H ₂₄ (360,4) 360	Ber. 93,29 6,71 Gef. 93,20 6,67	2,97 (s, 8H)	–	6,83 (s, 8H) _i 7,23 (q, <i>J</i> _{AB} = 7 Hz, 4H) 7,47 (s, 4H)

^{a)} Angegeben ist die jeweilige Pyrolysetemperatur (°C). Der Druck betrug normalerweise 0,1 Torr; bei 7g und 7h jedoch 0,5 Torr.

^{b)} Lösungsmittel für die Kristallisation jeweils Trichlormethan/Aceton (1:1).

[356/76]