

Vielfach überbrückte aromatische Verbindungen, IX<sup>1)</sup>

## Synthese und Stereochemie dreifach verklammerter Biphenylsysteme

Fritz Vögtle\* und Georg Steinhagen

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

Eingegangen am 14. März 1977

Die dreifach verklammerten Biphenylophan-Kohlenwasserstoffe **1** und **19** mit paralleler „face-to-face“-Anordnung der Biphenyleinheiten werden durch verschiedene Schwefeleliminierungsreaktionen aus dem Trisulfid **10** erstmals synthetisiert. Aus dem isomeren Trisulfid **15** mit gekreuzter Anordnung der Biphenylsysteme, das bei der Verdünnungsprinzip-Cyclisierungsreaktion von **7** und **8** in sehr geringer Ausbeute neben **10** anfällt, lassen sich die Kohlenwasserstoffe **17** und **18** offenbar wegen zu hoher Ringspannung nicht gewinnen. NMR- und UV-Spektren von **1** und **19** deuten auf transannuläre sterische und elektronische Effekte.

### Multi-Bridged Aromatic Compounds, IX<sup>1)</sup>

#### Synthesis and Stereochemistry of Triply Clamped Biphenyl Systems

The novel, triply clamped biphenylophane hydrocarbons **1** and **19** with parallel “face-to-face” orientation of the biphenyl units are synthesized for the first time by several sulfur extrusion reactions starting from the hitherto unknown polycyclic trisulfide **10**. The isomeric hydrocarbons **17** and **18** with crisscrossed orientation of the two biphenyl systems are not available from the corresponding trisulfide **15**, which is synthesized by high dilution cyclisation reactions from **7** and **8** in very low yield besides **10**; this may be due to severe steric strain in these hydrocarbons. NMR and UV spectra of **1** and **19** reveal transannular steric and electronic effects.

## 1. Einleitung

Der Nachweis von zur Wannen- oder Sesselkonformation deformierten Benzolringen ist ein herausragendes Ergebnis stereochemischer Untersuchungen an mehrfach verbrückten Phanen<sup>2)</sup>. Das bislang unbekannte dreifach verklammerte Biphenylsystem **1** interessiert nicht nur in diesem Zusammenhang, sondern auch weil es das Gerüst des [2,2]-Metacyclophans in der selten beobachteten *syn*-Konformation **2**<sup>3)</sup> beinhaltet, die hier durch eine molekulare Klammer fixiert ist.

Verglichen mit dem dreifach verbrückten Benzolsystem **3**<sup>4)</sup> sollte **1** weniger gespannt sein, außerdem dürfte die anzunehmende Sessel-Konformation<sup>5)</sup> des dreifach sub-

<sup>1)</sup> VIII. Mittel.: G. Hohner und F. Vögtle, Chem. Ber. 110, 3052 (1977).

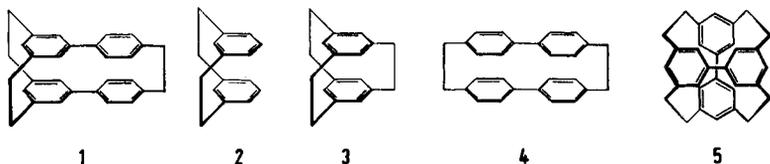
<sup>2)</sup> Knappe Übersicht mit Literaturhinweisen in Lit.<sup>1)</sup>.

<sup>3)</sup> R. H. Mitchell und V. Boekelheide, Tetrahedron Lett. 1970, 1197; J. Chem. Soc. D 1970, 1555.

<sup>4)</sup> V. Boekelheide und R. Hollins, J. Am. Chem. Soc. 95, 3203 (1973).

<sup>5)</sup> A. W. Hanson, Acta Crystallogr., Sect. B 28, 2287 (1972).

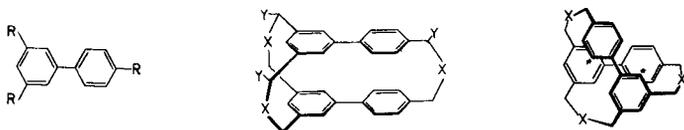
stituierten Benzolrings nicht so ausgeprägt sein, weil die sterische Spannung über ein größeres Gerüst verteilt wird.



Weiter interessiert der spektroskopische und röntgenstrukturanalytische Vergleich der Systeme **1** und **4**<sup>6)</sup> mit parallel orientierten Biphenylachsen mit dem gekreuzten Biphenylsystem **5**<sup>7)</sup>.

## 2. Synthese der Biphenylophane

3,4',5-Trimethylbiphenyl (**6**) wird durch dreifache NBS-Bromierung<sup>8)</sup> in die Tris-(brommethyl)-Verbindung **7** übergeführt, die nach der Thioharnstoffmethode das Tri-thiol **8** liefert. Umsetzung von **7** mit dem Trinatriumsalz von **8** im Molverhältnis 1:1 unter strengen Verdünnungsprinzip-Bedingungen führt in vergleichsweise glatter Reaktion zu einem Gemisch zweier isomerer Trisulfide, die chromatographisch getrennt werden können und denen nach spektroskopischen Befunden (s. u.) sowie Modellbetrachtungen die Konstitutionen **10** (Ausbeute 14%) mit paralleler und **15** (Ausbeute <1%) mit gekreuzter Anordnung der Biphenyleinheiten zukommen.



|          | R                                |                         | X                               | Y  |                                 |
|----------|----------------------------------|-------------------------|---------------------------------|--|---------------------------------|
| <b>6</b> | CH <sub>3</sub>                  | <b>10</b>               | S                               | H  | <b>15</b> : X = S               |
| <b>7</b> | CH <sub>2</sub> Br               | <b>11</b>               | SO <sub>2</sub>                 | H  | <b>16</b> : X = SO <sub>2</sub> |
| <b>8</b> | CH <sub>2</sub> SH               | <b>12</b>               | S <sup>⊕</sup> -CH <sub>3</sub> | H  |                                 |
| <b>9</b> | CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub> | <b>13</b> <sup>9)</sup> | -                               | SCH <sub>3</sub>                               |                                 |
|          |                                  | <b>14</b> <sup>9)</sup> | -                               | S <sup>⊕</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |                                 |

Während die Pyrolyse<sup>10)</sup> des Sulfons **11** mit paralleler Anordnung der Biphenyleinheiten wie gewünscht zum dreifach verklammerten Kohlenwasserstoff **1** führt, gelingt

<sup>6)</sup> H. A. Staab und M. Haenel, Chem. Ber. **106**, 2193 (1973).

<sup>7)</sup> Mit der präparativen Darstellung dieser Verbindung sind wir beschäftigt; die Existenzfähigkeit von Verbindung **5** konnten wir nachweisen: W. Offermann und F. Vögtle, unveröffentlicht. Röntgenstrukturanalyse des entsprechenden verbrückten Tetrasulfids, das als Ausgangsmaterial zur Synthese der Kohlenwasserstoffe dienen kann: K. Matsumoto und W. Nowacki, Z. Kristallogr. **141**, 260 (1975).

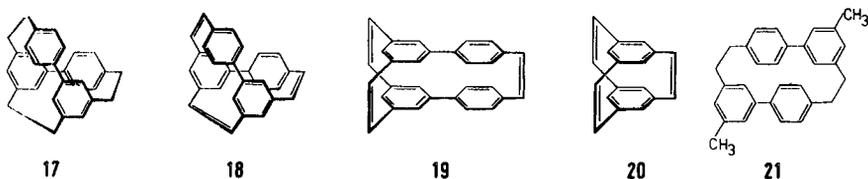
<sup>8)</sup> Kurze Übersicht über selektive Mehrfachbromierungen: W. Offermann und F. Vögtle, Synthesis **1977**, 272.

<sup>9)</sup> Diese Verbindungen liegen als Isomerengemische vor, da Y innerhalb jeder Brücke auch an dem anderen sp<sup>3</sup>-C-Atom haften kann.

<sup>10)</sup> Kurze Übersicht mit Literaturhinweisen: F. Vögtle und J. Grütze, Angew. Chem. **87**, 543 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 559 (1975); J. Grütze und F. Vögtle, Chem. Ber. **110**, 1978 (1977).

die Pyrolyse des entsprechenden gekreuzten Sulfons **16** unter ähnlichen Bedingungen nicht.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Thermolyseprodukts deuten im letzteren Fall auf Ringsprengung (Methylsignale). Molekülmodelle zeigen, daß die gekreuzte Anordnung im dreifach ethanoverbrückten System nicht nur von einem  $90^\circ$ -Winkel stark abweichend – wie in Formel **17** angedeutet – vorliegen müßte, sondern auch wesentlich stärker sterisch gespannt sein sollte als das Analogon **1** mit parallel gelagerten Biphenyleinheiten.

Da **10** auf Grund des viel günstigeren Isomerenanteils in größeren Mengen erhalten werden konnte, war es hier außerdem möglich, die Entfernung der Brückenschwefelatome über die Alkylierung mit anschließender *Stevens*-Umlagerung und Eliminierung durchzuführen<sup>2)</sup>, wodurch das Trialken **19** erhalten wird. Dessen Hydrierung liefert den mit dem Produkt der Sulfonypyrolyse identischen Kohlenwasserstoff **1**. Auf einem dritten Weg ist **1** durch Entschwefelung von **13** mit Raney-Nickel erhältlich.



### 3. Spektroskopische Eigenschaften; Stereochemie

In den *UV-Spektren* der neuen Biphenylophane (Abb.) finden sich die für Biphenylsysteme typischen Bandenformen: breite Absorptionen mit unterdrückter Schwingungsstruktur. Wird die Standardsubstanz 3,4',5-Trimethylbiphenyl (**6**) mit dem [2.2.2]-(3,4',5)Biphenylophan **1** und seinem Trien **19** verglichen, so fallen einige Besonderheiten auf: Das Absorptionsmaximum von **1** ( $\lambda_{\text{max}} = 268 \text{ nm}$ ,  $\lg \epsilon = 4.59$ ) ist gegenüber dem von **6** um 10 nm langwellig verschoben. Weiterhin treten eine Schulter bei  $\lambda = 300 \text{ nm}$  ( $\lg \epsilon = 3.44$ ) und ein zweites Maximum bei  $\lambda = 320 \text{ nm}$  ( $\lg \epsilon = 3.39$ ) neu auf, welche die Referenzsubstanz **6** nicht zeigt. Die Ursache der Rotverschiebung des schon in der Referenzsubstanz vorhandenen Maximums im Bereich 270 nm könnte auf eine transannuläre  $\pi\pi$ -Wechselwirkung der „face-to-face“-angeordneten aromatischen Ringe zurückzuführen sein; jedoch ist auch eine unterschiedliche Deformation der 3,5-verbrückten Benzolkerne in **1** und **19** nicht auszuschließen. Der Verdrillungsgrad der zentralen C–C-Bindung der Biphenylsysteme erscheint als Ursache weniger wahrscheinlich.

Interessant ist, daß im 4,4'-verbrückten Biphenylophansystem **4** gegenüber der Referenzsubstanz 4,4'-Dimethylbibenzyl eine entgegengesetzte (hypsochrome) Verschiebung von  $\lambda_{\text{max}}$  gefunden wurde<sup>6)</sup>; das Auftreten der Schulter ist jedoch den 2- und 3-fach verbrückten Biphenylsystemen gemeinsam. Da im nur 2-fach verbrückten Biphenylsystem die Ringdeformation geringer als im 3-fach verklammerten sein sollte, ist auch die Schulter eher auf transannuläre Wechselwirkungen denn auf Ringdeformationseffekte zurückzuführen. Eine genauere Interpretation ist beim gegenwärtigen Entwicklungsstand auf diesem Gebiet noch nicht möglich. Möglicherweise hilft hier das vierfach verbrückte Biphenylophan **5** weiter<sup>7)</sup>.

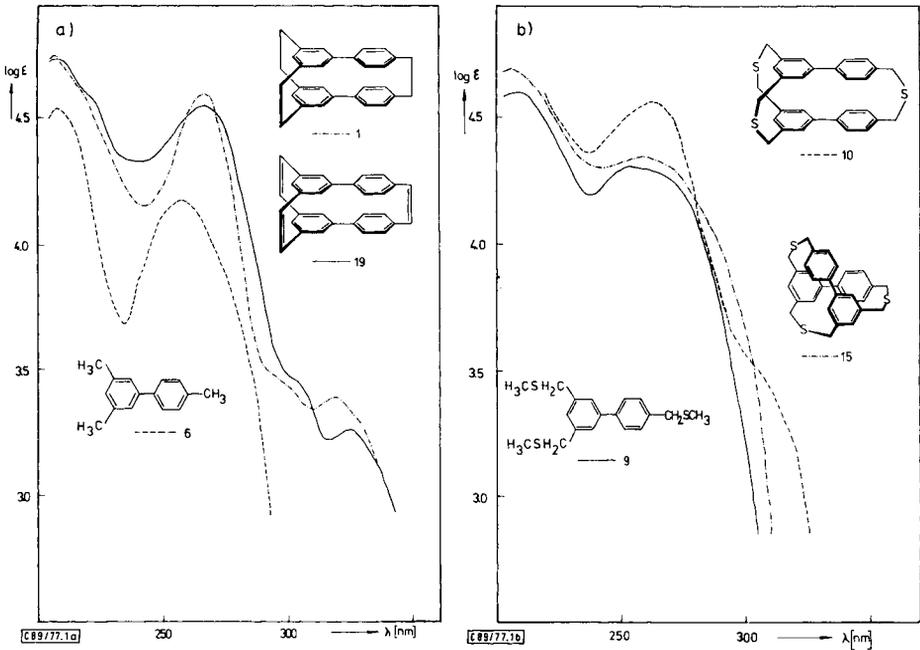


Abb.: Vergleich der UV-Spektren der neuen Biphenylophan-Kohlenwasserstoffe (a) und -Sulfide (b) untereinander und mit Referenzverbindungen. Solvens: Dioxan; **10** in Chloroform

Bei den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der 3-fach verbrückten Biphenylophan-Kohlenwasserstoffe fällt auf, daß die Hochfeldverschiebung im Olefin **19** geringer ist als in **1** mit gesättigten Brücken. Dies gilt besonders für die zwischen den beiden *meta*-ständigen Brücken befindlichen Protonen in **1** bzw. **19** ( $\delta = 6.28$  bzw.  $6.65$ ). Zur Erklärung nehmen wir an, daß wegen des größeren Bindungswinkels an der C–C-Doppelbindung die gegenüberliegenden aromatischen Ringe weiter voneinander entfernt sind, wodurch sich der transannulare Anisotropieeffekt schwächer auswirkt.

Beim Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der parallelen und gekreuzten dreifach verbrückten Sulfide **10** und **15** fallen insbesondere einige stark nach hoher Feldstärke verschobene aromatische Protonen des gekreuzten Biphenylsystems **15** auf. Molekülmodelle zeigen, daß es sich um die an den in der Formel mit \* versehenen C-Atomen befindlichen Wasserstoffatome handelt. Auch im CH<sub>2</sub>-Protonenbereich unterscheiden sich die beiden Trisulfide erwartungsgemäß beträchtlich: Während im parallelen System **10** eine singulettartige Absorption für alle 12 CH<sub>2</sub>-Protonen gefunden wird, erhält man im Falle des gekreuzten Biphenylsystems **15** ein Multiplett; ein Hinweis auch dafür, daß das gekreuzte Trisulfid chiral ist.

## Experimenteller Teil

*1-(3,5-Dimethylphenyl)-4-methyl-1-cyclohexanol*: 4.1 g (170 mmol) Magnesiumspäne in 20 ml Ether werden mit einigen Tropfen 1-Brom-3,5-dimethylbenzol versetzt. Sobald die Reaktion angesprungen ist, werden unter intensivem Rühren 37.5 g (170 mmol) 1-Brom-3,5-dimethylbenzol in 60 ml Ether in dem Maße zugetropft, daß die Mischung anhaltend siedet. Anschließend wird unter Rückfluß erhitzt, bis nahezu alles Magnesium verschwunden ist. Bei 10°C werden unter weiterem Rühren 17.6 g (160 mmol) 4-Methyl-1-cyclohexanon im gleichen Volumen Ether innerhalb 1 h zugetropft, wobei sich eine gelbliche Substanz abscheidet. Nach 2 h Rückflußkochen wird durch Zugabe von 30–40 g Eis/verd. Salzsäure hydrolysiert. Man trennt die Phasen, wäscht mit Wasser und destilliert den Ether nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ab. Das Produkt [24.4 g (80%)] wird durch Destillation gereinigt (Sdp. 110–114°C/0.7 Torr) oder zur Dehydratisierung (s. u.) eingesetzt.

IR (Film): 3450 (OH), 2920 (CH), 1605 (Aromat), 1000 (CO), 850, 700 cm<sup>-1</sup> (1,3,5-Substitution).  
– MS (70 eV): *m/e* = 200 (M<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O), 105 (3,5-Dimethylphenyl).

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O Molmasse Ber. 218.1677 Gef. 218.1674 (MS)

*1-(3,5-Dimethylphenyl)-4-methyl-1-cyclohexen*: Man erhitzt 24.0 g (110 mmol) obigen Alkohols in 100 ml Benzol mit einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure am Wasserabscheidegerät, bis die berechnete Wassermenge (1.8 ml) gesammelt ist. Das Benzol wird entfernt und der Rückstand destilliert (Sdp. 83–85°C/0.03 Torr); Ausb. 18.0 g (82%).

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub> Molmasse Ber. 200.1565 Gef. 200.1572 (MS)

*3,4',5'-Trimethylbiphenyl (6)*: 17.0 g (85 mmol) 1-(3,5-Dimethylphenyl)-4-methyl-1-cyclohexen werden mit 1.0 g Palladium/Kohlenstoff auf 280°C erhitzt, bis die berechnete Menge Wasserstoff (3.6 l) abgeschieden ist (ca. 10 h). Durch Umkristallisation aus Ethanol werden 16.0 g (95%) **6** in farblosen Nadeln mit Schmp. 43.5–44°C gewonnen.

UV (Dioxan): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 258 nm (4.17). – IR (KBr): 2900 (CH), 1600 (Aromat), 850, 700 (1,3,5-Substitution), 820 cm<sup>-1</sup> (*p*-Substitution). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ<sub>A</sub> = 7.50, δ<sub>B</sub> = 7.23 (J<sub>AB</sub> = 3 Hz) [AA'BB', 4H, *p*-Phenylen], δ = 7.18, 7.00 (3H, 1,3,5-substit. Ring), 2.35 (s, 3 CH<sub>3</sub>).  
– MS (70 eV): *m/e* = 181 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>), 165 (M<sup>+</sup> – 2 CH<sub>3</sub>).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub> (196.3) Ber. C 91.78 H 8.22 Gef. C 92.02 H 8.15 Molmasse 196 (MS)

*3,4',5'-Tris(brommethyl)biphenyl (7)*: Unter Rühren werden 3.90 g (20 mmol) **6** in 100 ml Dichlormethan mit 11.2 g (63 mmol, entsprechend einem 5proz. Überschuß) *N*-Bromsuccinimid sowie 50 mg Azobis(isobutyronitril) zum Sieden gebracht, wobei mit einer 50-Watt-Lampe bestrahlt wird. Das Anspringen der Reaktion erkennt man am Auftreten einer Rotfärbung, nach Beendigung (ca. 2 h) destilliert man das Dichlormethan ab und behandelt mit CCl<sub>4</sub>, wobei das Succinimid an die Oberfläche steigt und durch Filtration abgetrennt werden kann. Nach Reinigung mit Aktivkohle/CCl<sub>4</sub> fällt **7** in Form farbloser, filziger Nadelchen mit Schmp. 131.5–132.5°C aus: Reinausb. 3.0 g (35%).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 7.52 (m, 7 Aryl-H), 4.55 (d, 6 Benzyl-H). – MS (70 eV): *m/e* = 353 (M<sup>+</sup> – Br), 274 (M<sup>+</sup> – 2 Br), 194 (M<sup>+</sup> – 3 Br).

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>3</sub> (433.0) Ber. C 41.61 H 3.03 Gef. C 41.33 H 3.07 Molmasse 432 (MS)

*3,4',5'-Tris(mercaptopmethyl)biphenyl (8)*: Eine Lösung von 10.0 g (23 mmol) **7** und 5.25 g (69 mmol) Thioharnstoff in 160 ml Ethanol wird unter Rückfluß erhitzt. Die Bildung des Thiuroniumsalzes ist am Auftreten des farblosen Niederschlags zu erkennen; nach 5 h ist das gesamte **7** umgesetzt (DC-Nachweis, Kieselgel G, Benzol). Mit 4.0 g (1.5 mmol/mmol *S*-Alkylthiuroniumsalz) Natriumhydroxid in 20 ml Wasser wird die abgekühlte Thiuroniumsalzlösung

hydrolysiert. Dann wird bis zur sauren Reaktion (pH 4–5) verd. Salzsäure zugetropft, wobei sich ein gelbes Öl abscheidet. Nach Abdestillieren des Ethanols wird mit Benzol extrahiert und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wird das Benzol i. Vak. entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Benzol) gereinigt. Ausb. 5.5 g (85%) **8** als klare ölige Substanz, die i. Vak. nicht unzersetzt destilliert.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 7.6-7.3$  (m, 7 Aryl-H), 3.90 (d, 6 Benzyl-H), 1.90 (t, 3SH). – MS (70 eV):  $m/e = 259$  ( $\text{M}^+ - \text{SH}$ ), 226 ( $\text{M}^+ - 2\text{SH}$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{S}_3$  Molmasse Ber. 292.1264 Gef. 292.1259 (MS)

3,4',5-Tris(methylthiomethyl)biphenyl (**9**): Zu 80 mg (1.92 mmol) Natriumhydroxid in 20 ml Ethanol werden 180 mg (1.50 mmol) Dimethylsulfat zugesetzt. Unter Rühren tropft man langsam 140 mg (0.48 mmol) **8** in 20 ml Benzol zur siedenden Lösung. Nach 8 stdg. Sieden wird eingengt, in Benzol aufgenommen und säulenchromatographisch (Kieselgel, Benzol) gereinigt: 130 mg (82%) **9** als klare viskose Flüssigkeit, die nicht unzersetzt destilliert.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 7.65-7.15$  (m, 7 Aryl-H), 3.70 (s, 6 Benzyl-H), 2.00 (s, 3 $\text{CH}_3$ ). – MS (70 eV):  $m/e = 287$  ( $\text{M}^+ - \text{SCH}_3$ ), 240 ( $\text{M}^+ - 2\text{SCH}_3$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{S}_3$  Molmasse Ber. 334.0513 Gef. 334.0516 (MS)

2,17,32-Trithia[3.3.3](3,4',5)biphenylo<2>phane **10** und **15**: Zu 4.00 g (71 mmol) Kaliumhydroxid in 21 siedendem Ethanol werden in einer 2C-VP-Apparatur<sup>1)</sup> unter starkem Rühren simultan aus zwei Präzisionstropftrichtern innerhalb 34 h 6.80 g (15.8 mmol) 3,4',5-Tris(brommethyl)biphenyl (**7**) und 4.60 g (15.8 mmol) 3,4',5-Tris(mercaptomethyl)biphenyl (**8**) getropft, wobei ein gelber Niederschlag entsteht. Danach wird noch 1 h unter Rückfluß erhitzt; Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. hinterläßt ein gelbes Pulver, das nach Extraktion mit Benzol 3.0 g organische Substanz liefert. Der Extrakt wird eingengt und säulenchromatographisch (Kieselgel Merck, Benzol) in 2 Hauptfraktionen zerlegt, die jede für sich nochmals chromatographiert werden. Beide Fraktionen haben gleiche Molmassen, aber unterschiedliche  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und  $R_F$ -Werte ( $R_F = 0.5$  bzw.  $R_F = 0.38$ ; Kieselgel G, Benzol). Die erste Fraktion wird mehrmals aus Benzol umkristallisiert und gibt farblose Prismen mit Schmp.  $>350^\circ\text{C}$  (ab  $370^\circ\text{C}$  Zersetzung und Verfärbung); Ausb. 1.0 g (14%).

UV (Chloroform):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 263 (4.56), 300 nm (sh, 3.56). – IR (KBr): 2900 (CH), 1600 (Aromat), 840, 700 (1,3,5-Substitution), 810 (*p*-Substitution),  $740\text{ cm}^{-1}$  (CS). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 7.10$  (m, 14 Aryl-H), 3.90 (s, 12 Benzyl-H). – MS (70 eV):  $m/e = 449$  ( $\text{M}^+ - \text{S}$ ), 418 ( $\text{M}^+ - 2\text{S}$ ).

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{S}_3$  (482.7) Ber. C 74.64 H 5.43 Gef. C 74.52 H 5.40 Molmasse 482 (MS)

Der Substanz wird die Struktur **10** zugeordnet.

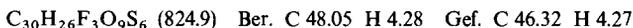
Die zweite Fraktion wird mehrmals aus Chloroform/Ethanol umkristallisiert: 100 mg **15** (Ausb.  $<1\%$ ) mit Schmp.  $>360^\circ\text{C}$  (Dunkelfärbung mit steigender Temperatur).

UV (Dioxan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 264 nm (4.33). – IR (KBr): Unterscheidet sich nicht von **10**. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 7.04$  (m, 10 Aryl-H), 6.50 (m, 4 Aryl-H), 2.9–2.7 (m, 12 Benzyl-H).

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}$  Molmasse Ber. 482.1181 Gef. 482.1189 (MS)

2,17,32-Tris(methylthionia)[3.3.3](3,4',5)biphenylo<2>phan-fluorsulfonat (**12**): Zu 1.0 g (2.08 mmol) **10** in 100 ml trockenem Dichlormethan werden unter Rühren im Abstand von 1 h in 2 Portionen jeweils 0.72 g (6.3 mmol) Fluorsulfonsäure-methylester gegeben; das Fortschreiten der Reaktion macht sich durch zunehmenden farblosen Niederschlag bemerkbar. Nach ca. 18 h wird durch DC (Kieselgel G, Benzol) das Ende der Reaktion festgestellt, der Niederschlag abgesaugt, mehrmals mit Dichlormethan und Ether gewaschen und i. Vak. eingedampft: 1.6 g

(98%) **12** als farbloses Pulver mit Schmp.  $>450^{\circ}\text{C}$  (Zers.). Die Substanz konnte nicht rein erhalten werden.



*Tris(methylthio)[2.2.2](3,4',5)biphenylo<2>phan* (**13**): Unter Inertgasatmosphäre werden 1.60 g (2.0 mmol) **12** in 100 ml trockenem THF suspendiert und 7.3 g Kalium-*tert*-butylat, entsprechend einem zehnfachen Überschuß, zugegeben. Nach 24 h Rühren bei Raumtemp. wird die gelbliche Reaktionsmischung mit 2 N HCl angesäuert (pH 4–5), das THF entfernt und der Rückstand mit Benzol ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutral gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der gelbgefärbte Rückstand ergibt nach Chromatographie an Kieselgel (Merck; Benzol) 600 mg (60%) **13** als farbloses Pulver mit Schmelzbereich  $108\text{--}114^{\circ}\text{C}$  (Stereoisomeregemisch).

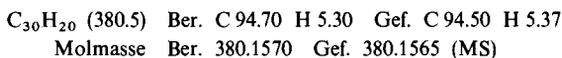
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 7.25\text{--}6.25$  (m, 14 Aryl-H),  $3.95\text{--}3.75$  (m, 9 Benzyl-H),  $2.32\text{--}2.15$  (d,  $3\text{CH}_3$ ). – MS (70 eV):  $m/e = 477$  ( $\text{M}^+ - \text{SCH}_3$ ),  $430$  ( $\text{M}^+ - 2\text{SCH}_3$ ).



*Tris(dimethylsulfonia)[2.2.2](3,4',5)biphenylo<2>phan-fluorsulfonat* (**14**): 1.04 g (9.1 mmol) Fluorsulfonsäure-methylester werden in zwei Portionen mit 0.5 g (0.94 mmol) **13** in 30 ml Dichlormethan gegeben und ca. 20 h bei Raumtemp. gerührt. Der farblose pulvrige Niederschlag (**14**) wird abfiltriert und mit Dichlormethan und Ether gewaschen. Das Rohprodukt [Schmp.  $>500^{\circ}\text{C}$  (Zers.)] wird ohne weitere Reinigung (schwer kristallisierbar in org. Solventien, Zersetzung in wäßrigen Lösungen) umgesetzt (s. u.); Ausb. 0.81 g (98%).

*[2.2.2](3,4',5)Biphenylo<2>phan-1,16,31-trien* (**19**): Unter Stickstoff werden 0.8 g (0.94 mmol) des Salzes **14** in 50 ml THF suspendiert und mit 1.14 g (9.4 mmol) Kalium-*tert*-butylat bei Raumtemp. 24 h gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (DC-Nachweis von **19**) wird mit 2 N HCl angesäuert, das THF i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Benzol extrahiert. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wird das Produkt chromatographisch (Kieselgel Merck; Benzol) gereinigt. Anschließende Kristallisation aus Chloroform/Ethanol ergibt 80 mg (22%) des Triens **19** in feinsten Nadeln mit Schmp.  $290^{\circ}\text{C}$ .

UV (Dioxan):  $\lambda$  ( $\lg \epsilon$ ) = 325 (3.26), 306 (sh, 3.44), 267 nm (4.54). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 7.35$ , 7.15 (s, Methin-H),  $\delta_{\text{A}} = 7.10$ ,  $\delta_{\text{B}} = 6.78$  [ $\text{AA}'\text{BB}'$ , *p*-Phenyl-H ( $J_{\text{AB}} = 9$  Hz)], 6.76, 6.65 (s, Protonen in 2,6- und 4-Position der 1,3,5-substit. Benzolringe).



*[2.2.2](3,4',5)Biphenylo<2>phan* (**1**): 130 mg (0.34 mmol) **19** werden in 20 ml Dioxan gelöst und nach Zusatz von 10% Pd/C bei Raumtemp./Normaldruck hydriert. Nach ungefähr 2 h (aufgenommene Wasserstoffmenge 23 ml) wird die Reaktion abgebrochen. Man filtriert, bringt zur Trockne und kristallisiert aus Chloroform/Ethanol um: 110 mg (85%) **1** mit Schmp.  $354$  bis  $355^{\circ}\text{C}$ .

UV (Dioxan):  $\lambda$  ( $\lg \epsilon$ ) = 320 (3.39), 300 (sh, 3.44), 268 (4.59) nm. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta_{\text{A}} = 6.94$ ,  $\delta_{\text{B}} = 6.54$  [ $\text{AA}'\text{BB}'$ , 8 *p*-Phenyl-H ( $J_{\text{AB}} = 10$  Hz)], 6.58 (s, 4H, 2,6-Positionen der 1,3,5-substit. Benzolringe), 6.28 (s, 4H, 4-Position der 1,3,5-substit. Benzolringe), 3.03 (m, 12 Benzyl-H). – MS (70 eV):  $m/e = 358$  ( $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$ ),  $295$  ( $\text{M}^+ - \text{Benzyl}$ ),  $193$  ( $\text{M}^+ / 2$ ).



*2,17,32-Trithia[3.3.3](3,4',5)biphenylo<2>phan-2,2,17,17,32,32-hexaoxid* (**11**): Zu 200 mg (0.4 mmol) **10** werden in 15 ml Benzol 10–15 ml Eisessig gefügt, so daß gerade keine Trübung auftritt. Portionsweise wird ein Überschuß an 30proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  (4.9 mmol) zugegeben und die

Mischung 3–5 h bei 80°C gehalten. **11** kristallisiert aus der Lösung in farblosen Nadeln mit Schmp. > 300°C, ab 300°C Zersetzung; Ausb. 200 mg (83%).

MS (70 eV):  $m/e = 514 (M^+ - SO_2)$ , 450 ( $M^+ - 2SO_2$ ), 386 ( $M^+ - 3SO_2$ ).

$C_{30}H_{26}O_6S_3$  (578.6) Ber. C 62.27 H 4.53 Gef. C 62.09 H 4.68 Molmasse 578 (MS)

Zur Darstellung von **16** wird analog verfahren. Wegen ihrer Schwerlöslichkeit konnten für **11** und **16** keine UV- und  $^1H$ -NMR-Spektren erhalten werden. **16** läßt sich, da es in allen org. Solventien unlöslich ist, nicht umkristallisieren.

[2.2.2]/(3,4',5)Biphenylo<2>phan (**1**) durch Pyrolyse von **11**: 200 mg (0.3 mmol) **11** werden im Quarzrohr ( $\varnothing$  0.5 mm,  $l$  15 cm) in einer Pyrolyseapparatur<sup>10)</sup> bei 0.05 Torr und 450°C sublimiert. Die Pyrolyseprodukte (Pyrolysezonentemperatur 500°C) schlagen sich im kalten Teil des Quarzrohrs als gelber Ring nieder. Durch präp. DC wird neben **1** (15% Ausb.) auch 3,4',5-Trimethylbiphenyl (**6**) isoliert. **1** ist durch Identität von Schmp. und Misch-Schmp., der Massenspektren, der  $^1H$ -NMR-Spektren und Übereinstimmung der  $R_F$ -Werte mit einer durch die Reaktionsfolge **10** → **12** → **13** → **14** → **19** → **1** gewonnenen Probe gesichert.

Analog wird **16** bei  $10^{-5}$  Torr pyrolysiert und aufgearbeitet. Es werden Kohlenstoff, 3,4',5-Trimethylbiphenyl (**6**), sowie 5,19-Dimethyl[2.2]/(3,4')biphenylophan (**21**) in geringen Mengen isoliert.

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3/TMS$ ):  $\delta = 7.45 - 7.25$  (m, Aryl-H), 4.30, 4.25 (d, Benzyl-H), 2.35 (s,  $CH_3$ ). — MS (70 eV):  $m/e = 194 (M^+ / 2)$ .

$C_{30}H_{28}$  Molmasse Ber. 388.2212 Gef. 388.2218 (MS)

**1** durch Hydrogenolyse von **13**: Ein Gemisch von 40 mg (0.07 mmol) **13**, 300 mg frisch hergestelltem Raney-Nickel und 15 ml Ethanol wird 14 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtration, Abdestillieren des Alkohols und Umkristallisation aus Chloroform/Ethanol erhält man 10 mg (34%) **1**, dessen Identität durch Übereinstimmung von Schmp.,  $R_F$ -Wert und  $^1H$ -NMR-Spektrum mit den oben beschriebenen authent. Proben gegeben ist.

[89/77]