

# Synthese und Stereochemie eng verklammerter Benzophenone und Diphenylmethan-Systeme<sup>1)</sup>

Manfred Atzmüller und Fritz Vögtle\*

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

Eingegangen am 26. Oktober 1977

Die neuen, eng verbrückten Benzophenone **1b, c** und Diphenylmethane **2b, c** werden durch Sulfonylpyrolyse, ausgehend von **7, 8** und **11**, synthetisiert und hinsichtlich der Ringtopomerisierung mit [2.2]Metaparabenzophan (**21**) verglichen. UV-Spektren und die Temperaturabhängigkeit der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren lassen Schlüsse auf die Stereochemie zu, insbesondere auf die in den [4.1]-verbrückten Systemen **1b, 2b** beobachtete konformative Beweglichkeit.

## Synthesis and Stereochemistry of Tightly Clamped Benzophenone and Diphenylmethane Systems<sup>1)</sup>

The novel benzophenones **1b, c**, and diphenylmethanes **2b, c**, clamped by short aliphatic bridges, have been synthesized by sulfone pyrolysis starting from **7, 8**, and **11**. They are compared with [2.2]-metaparabenzophane (**21**) as for the mode of ring topomerization. From UV spectra and from the temperature dependence of <sup>1</sup>H NMR absorptions conclusions can be drawn on the stereochemistry, especially the conformational flexibility, observed in the [4.1]-bridged systems **1b, 2b**.

## 1. Einleitung

Wie kürzlich gezeigt wurde, läßt sich die Sulfonylpyrolyse nicht nur auf doppelt benzylständige Sulfongruppierungen<sup>2)</sup>, sondern auch auf nur halbseitig-benzylisch gebundene Sulfongruppen anwenden<sup>3)</sup>, wodurch die Überbrückung aromatischer Ringsysteme mit aliphatischen Ketten verschiedener Länge möglich wird. Wir beschreiben nun die Ausnutzung dieser halbseitig-benzylischen Sulfonylpyrolyse-Ringverengung zur Darstellung bisher nicht bekannter, in *meta*-Stellung sehr kurz verbrückter Benzophenone **1** und Diphenylmethane **2**. Als Ziel war vorgesehen, durch Verklammerung in den 3,3'-Stellungen die nach Kalottenmodellen möglichen schraubenartig verdrillten Konformationen zu fixieren, um so einen neuen Typ helikaler Kohlenwasserstoffe<sup>4)</sup> zu erhalten.

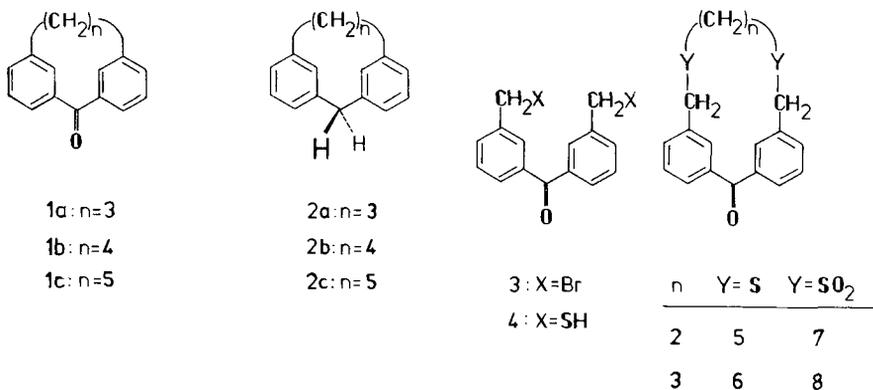
<sup>1)</sup> XIV. Mitteilung der Reihe: C–C-Bindungsknüpfung durch Sulfonylpyrolyse; XIII. Mittel.: F. Vögtle und P. Koo Tze Mew, *Angew. Chem.* **90**, 58 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 60 (1978).

<sup>2)</sup> Vgl. z. B.: <sup>2a)</sup> F. Vögtle, *Angew. Chem.* **81**, 258 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 274 (1969). – <sup>2b)</sup> Liebigs Ann. Chem. **728**, 17 (1969). – <sup>2c)</sup> *Chem. Ber.* **102**, 3077 (1969).

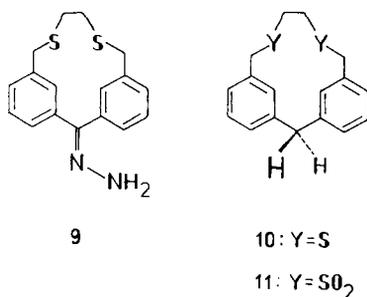
<sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> F. Vögtle und J. Grütze, *Angew. Chem.* **87**, 543 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 559 (1975). – <sup>3b)</sup> J. Grütze und F. Vögtle, *Chem. Ber.* **110**, 1978 (1977). – <sup>3c)</sup> F. Vögtle, M. Atzmüller, W. Wehner und J. Grütze, *Angew. Chem.* **89**, 338 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 325 (1977). – <sup>3d)</sup> M. Haedel, A. Flatow, V. Taglieber und H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1733. – <sup>3e)</sup> L. Rossa und F. Vögtle, *J. Chem. Res. (S)* **1977**, 264; (M) **1977**, 3010; dort Hinweise auf weitere Arbeiten. Vgl. auch <sup>9)</sup>.

## 2. Synthesen

Ausgangsmaterial zur Darstellung der schwefelhaltigen Cyclen ist die durch NBS-Bromierung von 3,3'-Dimethylbenzophenon zugängliche Dibromverbindung **3**. Cyclisierung mit Dithiolen führt zu den cyclischen Sulfiden **5** und **6**. (Nach Beendigung unserer Arbeiten wurde kürzlich ebenfalls über die Darstellung des Cyclus **6** berichtet<sup>5)</sup>) **5** und **6** wurden mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Benzol/Eisessig in die Disulfone **7** und **8** übergeführt. Pyrolyse dieser Disulfone bei 430°C/10<sup>-5</sup> Torr lieferte die gewünschten [n.1]Metabenzophane **1b** und **1c**.



Das Benzophenonophan **1c** wurde anschließend durch Wolff-Kishner-Reaktion in 40proz. Ausbeute in das Diphenylmethanophan **2c** übergeführt. **2b** wurde wegen geringer Substanzmengen nicht durch Reduktion von **1b** dargestellt. Umsetzung des Benzophenonophans **5** mit 85proz. Hydrazin in DMSO<sup>6)</sup> als Solvens führte jedoch zum Hydrazon **9**, dessen Wolff-Kishner-Reduktion das Sulfid **10** lieferte. Nach Oxidation zum Disulfon **11** wurde **2b** durch Sulfonypyrolyse mit 12% Ausbeute gewonnen.



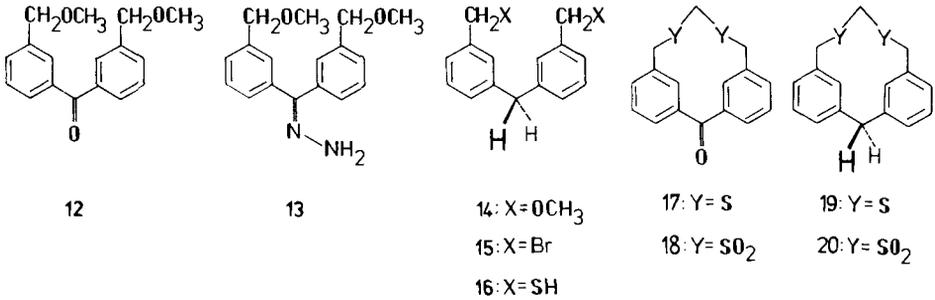
<sup>4)</sup> <sup>4a)</sup> R. H. Martin, *Angew. Chem.* **86**, 727 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 649 (1974). –

<sup>4b)</sup> H. Wynberg, *Acc. Chem. Res.* **4**, 65 (1974). – <sup>4c)</sup> K. Mislow, D. Gust, P. Finocchiaro und R. J. Boettcher, *Top. Curr. Chem.* **47**, 1 (1974). – <sup>4d)</sup> M. Farina und G. Audisio, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 1285. – <sup>4e)</sup> *Tetrahedron* **26**, 1839 (1970). – <sup>4f)</sup> G. Hohner und F. Vögtle, *Chem. Ber.* **110**, 3052 (1977).

<sup>5)</sup> N. Finch, C. W. Gemenden und B. P. Korzum, *J. Org. Chem.* **41**, 2509 (1976).

<sup>6)</sup> Zur Bildung von substituierten Fluorennoximen in DMSO als Lösungsmittel vgl.: H. L. Pan und T. L. Fletcher, *Chem. Ind. (London)* **1969**, 240.

Zur Synthese der 1,3-verbrückten Cyclen **1a** und **2a** wurden aus den Dithiolen **4** und **16**<sup>5)</sup> – das nunmehr leicht über die Stufen **12**–**15** erhältlich ist – mit Dibrommethan die zwölfgliedrigen Ringverbindungen **17** und **19** dargestellt, die bei Raumtemperatur mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Eisessig zu den entsprechenden Sulfonen **18** und **20** oxidiert wurden<sup>7)</sup>.



Obwohl unter massenspektrometrischen Bedingungen wie bei anderen Cyclophan-sulfonen<sup>8)</sup> eine sukzessive Abspaltung zweier SO<sub>2</sub>-Einheiten beobachtet wird, war die präparative SO<sub>2</sub>-Extrusion bei **18** und **20** bisher nicht möglich.

Der bisher angenommene Radikal-Mechanismus für die Sulfonypyrolyse ist kürzlich in Zweifel gezogen worden<sup>9)</sup>, weil die analoge halbseitig nichtbenzyliche Sulfonypyrolyse des [4.4]Paracyclophan-systems keine Nebenprodukte liefert, wie sie beim Auftreten freier ·CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ar-Radikale zu erwarten wären. Für die Alternative – die für Stevens-Umlagerungen angenommenen Ionen-paar- oder Käfig-Radikalintermediate<sup>10)</sup> – sprechen einige weitere Argumente:

a) Auch die doppelt nichtbenzyliche Sulfonypyrolyse ist inzwischen gelungen<sup>11)</sup>; die C–C-Rekombination tritt also auch ohne die bislang für nötig erachtete Benzyradikal-Stabilisierung ein – wenn auch derzeit noch in geringerer Ausbeute.

b) Versuche zum Abfangen evtl. auftretender Radikale durch Einführen von 1,4-Diisopropylbenzol während der Pyrolyse blieben bisher ohne Erfolg<sup>12)</sup>.

c) In dem für Nebenreaktionen freier C-Radikalzentren (z. B. H-Abstraktion) besonders günstigen (2,2'')-*m*-Terphenylophan-system<sup>13)</sup> findet man quantitative C–C-Knüpfung ohne Nebenreaktion – bei verschiedenen Temperaturen, in der Schmelze und sogar in Lösung<sup>14)</sup>.

Damit ist nicht ausgeschlossen, daß bei doppelt benzylichen Sulfonypyrolysen eher eine Trennung von Radikalzentren eintritt; die bei jenen Pyrolysen bisweilen überraschend auftretenden Produkte<sup>15)</sup> mit halber Molekülmasse sowie Isomerisierungsreaktionen könnten darauf hindeuten<sup>16)</sup>.

<sup>7)</sup> <sup>7a)</sup> A. Schöberl und A. Wagner in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IX, S. 255, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1955. – <sup>7b)</sup> E. P. Kohler und M. Tishler, J. Am. Chem. Soc. **57**, 217 (1935).

<sup>8)</sup> Zur Korrelation von massenspektrometrischer und thermolytischer Reaktivität vgl.: R. C. Dougherty, Top. Curr. Chem. **45**, 123 (1974).

<sup>9)</sup> D. T. Longone, S. H. Küseföglu und J. A. Gladysz, J. Org. Chem. **42**, 2787 (1977).

<sup>10)</sup> <sup>10a)</sup> Übersicht: U. Schöllkopf, Angew. Chem. **82**, 795 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 763 (1970). – <sup>10b)</sup> U. Schöllkopf, U. Ludwig, G. Ostermann und M. Patsch, Tetrahedron **39**, 3415 (1969).

<sup>11)</sup> <sup>11a)</sup> F. Vögtle und L. Rossa, Tetrahedron Lett. **1977**, 3577. – <sup>11b)</sup> Siehe Lit. <sup>1)</sup>.

<sup>12)</sup> J. Grütze, Dissertation, Univ. Würzburg 1976.

<sup>13)</sup> F. Vögtle, Chem. Ber. **102**, 1449 (1969).

<sup>14)</sup> Vgl. hierzu auch: K. D. Gundermann und K. D. Röker, Angew. Chem. **85**, 451 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 425 (1973); Liebigs Ann. Chem. **1976**, 140.

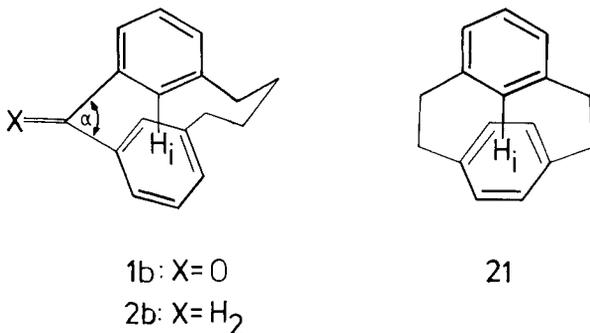
<sup>15)</sup> H. Kannen, T. Otsubo, Y. Sakata und S. Misumi, Bull. Chem. Soc. Jpn. **49**, 3203, 3207 (1976).

<sup>16)</sup> M. Haenel und H. A. Staab, Chem. Ber. **106**, 2203 (1973).

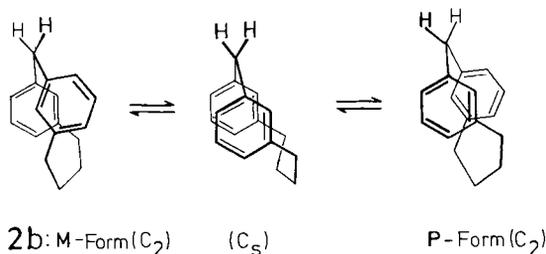
### 3. Zur Stereochemie der [4.1]Benzenophane

Ein Vergleich der beiden Systeme, des Benzophenon- und des Diphenylmethansystems, sollte eine Aussage über Unterschiede der konformativen Beweglichkeit und deren Abhängigkeit vom Interplanarwinkel ( $\alpha$ ) erlauben. Hierbei sollte die Diphenylmethan-CH<sub>2</sub>-Gruppierung in der Protonenresonanz-Spektroskopie als Sonde dienen. Schließlich war die Frage zu stellen, wie stark bei der kürzesten Brückenlänge die Benzolringe deformiert sind.

Dabei erschienen die [4.1]Metabenzenophane besonders interessant, weil hier die beiden Brücken zusammen mit den beiden Benzolringen die gleiche Ringgliederzahl – elf – einschließen, wie sie auch im [2.2]Metaparabenzenophan (**21**) vorhanden ist. Letzteres ist wegen seiner durch Ringspannung und sterische Effekte beeinflussten Ringinversion Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen<sup>17)</sup>.



Zunächst fällt auf, daß die Diphenylmethan-CH<sub>2</sub>-Protonen von **2b** im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum als Singulett absorbieren, während die Protonensignale der Tetramethylen-Brücke temperaturabhängig sind. Wie bei der analogen Carbonylverbindung **1b** findet man einen Koaleszenzbereich von 115–120°C ( $\Delta G_c^\ddagger \approx 19.6 \text{ kcal/mol} \approx 82.1 \text{ kJ/mol}$ ). Bemerkenswert ist ferner, daß die chemische Verschiebung der aromatischen H<sub>i</sub>-Protonen nicht nennenswert temperaturabhängig ist. Dies ist mit folgendem Ringinversionsvorgang im Einklang:



Auf diese Weise könnte die *anti*-Konformation (*M*) über eine intermediäre Konformation mit C<sub>5</sub>-Symmetrie in die *P*-Konformation übergehen und umgekehrt. Dieser Vorgang zeigt Parallelen zur Ringinversion des [2.2]Metaparabenzenophans (**21**)<sup>17)</sup>.

<sup>17)</sup> <sup>17a)</sup> Siehe Lit.<sup>2c)</sup>. – <sup>17b)</sup> S. Akabori, S. Hayashi, M. Nawa und K. Shiomi, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 3727. – <sup>17c)</sup> D. T. Hefelfinger und D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1073 (1970).

Hier bewegt sich der *meta*-Phenylenring am *para*-Phenylenring vorbei, wobei gleichfalls das intraannulare *meta*-Phenylenproton durch die Ebene des jeweils 11-gliedrigen Ringes hindurchtritt. Erhöht man die Brückengliederzahl von 4 (**2b**) auf 5 (**2c**), so findet man keine Temperaturabhängigkeit des Protonenresonanzspektrums mehr: Die Schwelle für die Ringtopomerisierung dürfte dann kleiner als 10 kcal/mol sein. Wie in früher untersuchten Systemen<sup>18)</sup> ist also der Einfluß einer Aufweitung des Ringsystems auf die Ringinversionsbarriere sehr stark.

Die aromatischen *meta*-Phenylenprotonen ( $H_i$ ) im Innern der mittgliedrigen Ringssysteme absorbieren bei höherer Feldstärke<sup>19)</sup> als im üblichen aromatischen Bereich: Im Diphenylmethansystem der Brückengliederzahl 4 (**2b**) z.B. bei  $\delta = 6.08$ , beim entsprechenden Benzophenon-System **1b** bei  $\delta = 6.50$ . Die weniger starke Hochfeldverschiebung bei Anwesenheit der Carbonylgruppe führen wir auf deren Anisotropieeffekt zurück. Erhöhung der Brückengliederzahl von 4 auf 5 führt auch hier zu einer Abnahme der Hochfeldverschiebung: Bei der  $CH_2$ -Verbindung (**2c**) absorbiert das  $H_i$ -Proton allerdings immer noch höher als üblich ( $\delta = 6.64$ ).

In den UV-Spektren (Abb.) findet man eine Verschiebung des Hauptmaximums nach größerer Wellenlänge beim Übergang von der fünfgliedrigen zur viergliedrigen Brücke. Beim [4.1]Metabenzonophan-11-on (**1b**) beobachtet man außerdem ein längerwelliges Nebenmaximum.

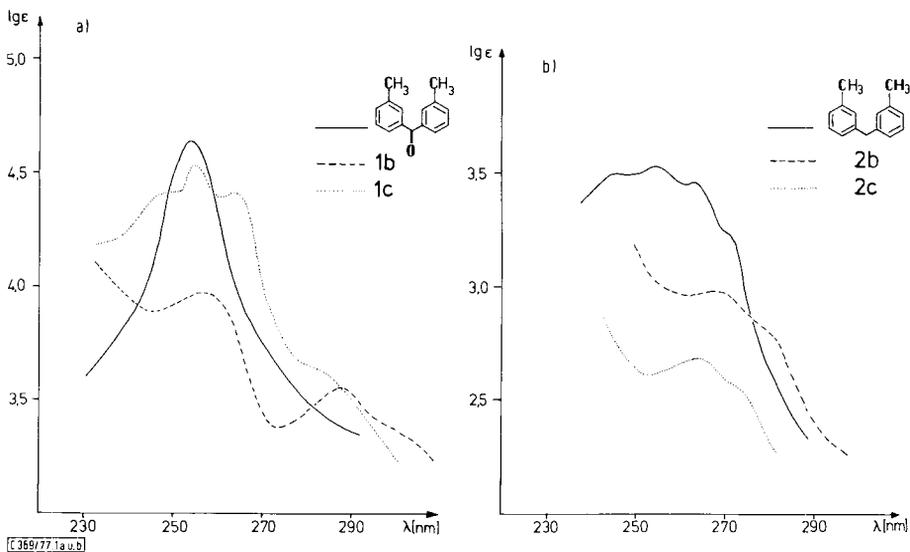


Abb.: UV-Spektren von a) **1c**, **1b** sowie der Vergleichsverbindung 3,3'-Dimethylbenzophenon sowie b) **2b**, **2c** und 3,3'-Dimethyldiphenylmethan; in Acetonitril

<sup>18)</sup> <sup>18a)</sup> F. Vögtle und P. Neumann, *Chimia* **26**, 64 (1972); dort weitere Literaturhinweise. –

<sup>18b)</sup> V. Boekelheide, P. H. Anderson und T. A. Hylton, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1558 (1974).

<sup>19)</sup> Vgl. die analogen Hochfeldverschiebungen der  $H_i$ -Protonen beim [2.2]Metabenzonophan: K. Burri und W. Jenny, *Helv. Chim. Acta* **50**, 1978 (1967); vgl. auch H. Lehner, *Monatsh. Chem.* **105**, 895 (1974).

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit; Fr. *B. Jendry* für die Mithilfe.

## Experimenteller Teil

*3,3'-Dimethylbenzophenon* wurde auf folgendem, bisher nicht beschriebenen Wege dargestellt: Aus 68.4 g (400 mmol) 3-Bromtoluol, 9.72 g (400 mmol) Magnesiumspäne und 150 ml wasserfr. Diethylether wird in der üblichen Weise eine Grignard-Lösung bereitet. Die dunkle Lösung wird durch Glaswolle filtriert und im Eisbad auf 5 °C abgekühlt. Nach Zusatz von 59.8 g (220 mmol) geglühtem, fein gepulvertem Cadmiumbromid wird 30 min gerührt. Anschließend setzt man 300 ml wasserfr. Benzol zu, destilliert das Ether/Benzol-Gemisch bei Normaldruck bis zur Siedetemperatur von 70 °C ab, tropft die benzolische Lösung von 61.8 g (400 mmol) 3-Tolylcarbonsäurechlorid zu und kocht noch 2 h unter Rückfluß. Die erkaltete Reaktionslösung wird mit 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt, bis sich die ausgefallenen Salze aufgelöst haben. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Das dunkle Öl wird über eine kurze Vigreux-Kolonnen fraktionierend destilliert, wobei man 57.2 g (68%) gelbstichige, viskose Flüssigkeit vom Sdp. 131–134 °C/0.5 Torr erhält (Lit.<sup>20)</sup>; Sdp. 141–142 °C/1 Torr).

*3,3'-Bis(brommethyl)benzophenon (3)*: 18.9 g (90 mmol) *3,3'*-Dimethylbenzophenon, 33.0 g (185 mmol) *N*-Bromsuccinimid und 350 ml wasserfr. Dichlormethan werden in einem 500-ml-Rundkolben unter Bestrahlung mit einer 100-Watt-Glühlampe 5 h unter Rückfluß gehalten. Die erkaltete Lösung wird zur Trockene gebracht und der halb feste Rückstand mit 200 ml eines 1:1-Gemisches von Tetrachlormethan/Petrolether (50–70 °C) versetzt. Der ausfallende Niederschlag (Gemisch aus Succinimid und Rohprodukt) wird abfiltriert und das Succinimid mit verd. Natronlauge ausgewaschen. Das verbleibende rohe *3,3'*-Bis(brommethyl)benzophenon (15.0 g; 46% Ausb.) mit Roh-Schmp. 143–147 °C wird aus 350 ml eines 5:2-Gemisches von Tetrachlormethan/Petrolether (50–70 °C) umkristallisiert. Man erhält 11.1 g (34%) **3** in lanzettförmigen breiten Nadeln mit Schmp. 149–151 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS<sub>int.</sub>): δ = 4.75 (s, 4H, –CH<sub>2</sub>Br), 7.50–8.03 (m, 8H, Aryl-H).

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>O (368.0) Ber. C 48.95 H 3.28 Br 43.42

Gef. C 48.82 H 3.17 Br 43.09 Molmasse 368 (MS)

*3,3'-Bis(mercaptomethyl)benzophenon (4)* wurde analog dem von *Finch et al.*<sup>5)</sup> beschriebenen Verfahren aus **3** dargestellt.

*3,3'-Bis(mercaptomethyl)diphenylmethan (16)*<sup>5)</sup> erhielt man aus **15** nach der Thioharnstoff-Methode in 40proz. Ausb.

*3,3'-Bis(methoxymethyl)diphenylmethan (14)*

a) *3,3'-Bis(methoxymethyl)benzophenon (12)*: 14.7 g (40 mmol) **3** werden in einer Lösung von 2.30 g (100 mmol) krustenfreiem Natrium in 200 ml wasserfr. Methanol suspendiert. Man hält 24 h unter Rückfluß. Die klare, farblose Lösung wird mit verd. Salzsäure neutralisiert und nach Zusatz von Wasser mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eingedampft und i. Vak. destilliert: 9.95 g (91%) **12** als farbloses Öl mit Sdp. 159–162 °C/0.01 Torr, das ohne weitere Reinigung zu **13** umgesetzt wurde.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS<sub>int.</sub>): δ = 3.41 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 4.54 (s, 4H, –CH<sub>2</sub>O–), 7.25–7.84 (m, 8H, Aryl-H).

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> (270.3) Molmasse 270 (MS)

b) *3,3'-Bis(methoxymethyl)benzophenonhydrazon (13)*: 9.48 g (35 mmol) **12** in 20 ml DMSO werden mit 4.37 g 85proz. Hydrazin (115 mmol Hydrazin) und 2.00 g 38proz. Salzsäure versetzt.

<sup>20)</sup> P. L. Pickard und D. J. Vaughan, J. Am. Chem. Soc. **72**, 5017 (1950).

Man hält die Lösung 1.5 h bei 90° Wasserbadtemp., gießt auf Eis und extrahiert mit Ether. Nach Eindampfen erhält man 9.00 g (90%) **13** als DC-einheitliches (Kieselgel; Benzol/Ethanol 10:1;  $R_F = 0.7$ ) gelbes, viskoses, nicht destillierbares Öl, das von eingeschlossenem Lösungsmittel nicht vollständig befreit werden kann.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int.}}$ ):  $\delta = 3.35, 3.42$  (2s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.42, 4.49 (2s, 4H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 5.32–5.52 (verbr. s, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 7.20–7.60 (m, 8H, Aryl-H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$  (284.3) Molmasse 284 (MS)

c) *3,3'-Bis(methoxymethyl)diphenylmethan* (**14**): In einem 100-ml-Rundkolben werden unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre 1.73 g (75 mmol) krustenfreies Natrium in 50 ml wasserfr. Diethylenglycol aufgelöst. Man setzt 7.10 g (25 mmol) **13** zu und hält die Lösung unter Rühren bei 140°C bis zur Beendigung der Gasentwicklung. Die dunkelorange-farbene Lösung wird in Wasser gegossen und mit Diethylether extrahiert. Nach Trocknen und Eindampfen reinigt man durch fraktionierende Vakuumdestillation: 4.20 g (63% **14** als hellgelbes Öl mit Sdp. 148–151°C/0.1 Torr.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int.}}$ ):  $\delta = 3.33$  (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.97 (s, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 4.40 (s, 4H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 7.10–7.30 (verbr. s, 8H, Aryl-H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}$  (256.3) Ber. C 79.66 H 7.85 Gef. C 80.04 H 7.60 Molmasse 256 (MS)

*Bis(bromomethyl)diphenylmethan*<sup>21)</sup> (**15**): 4.10 g (16 mmol) **14**, 13.6 g (96 mmol) Bortriäthyletherat und 11.8 g (96 mmol) Acetyl bromid werden nacheinander in 50 ml wasserfr. Dichlormethan gelöst. Man kocht die Lösung 2 h unter Rückfluß, gießt die erkaltete Reaktionsmischung in gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung und extrahiert mit Ether. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Benzol/Petrolether 3:1) erhält man 4.53 g (80%) **15** als farbloses, viskoses Öl.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int.}}$ ):  $\delta = 3.97$  (s, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 4.43 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 7.08–7.40 (m, 8H, Aryl-H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{Br}_2$  (354.1) Ber. C 50.88 H 3.98 Gef. C 51.06 H 3.99 Molmasse 354 (MS)

*Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Cyclen 5, 17, 19*: 10 mmol Dithiol und 10 mmol Dibromverbindung in 250 ml Benzol und 15 mmol KOH in 250 ml Ethanol werden innerhalb von 3–4 h aus zwei Präzisionstropftrichtern zu einem kräftig gerührten, siedenden Gemisch aus 2 l Ethanol und 400 ml Benzol getropft (2C-VP-Apparatur<sup>22)</sup>). Nach beendetem Zutropfen hält man noch 1 h unter Rückfluß, destilliert das Lösungsmittelgemisch i. Vak. ab und extrahiert mit Chloroform. Nach Eindampfen chromatographiert man den Rückstand an Kieselgel mit Chloroform bzw. Benzol. Daten der erhaltenen Cyclen s. Tab. 1 und 2.

*Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Disulfone 7, 8, 11*: 1 mmol des Dithiabenzophans werden in 15 ml Eisessig oder einem 2:1-Gemisch Eisessig/Benzol in der Hitze gelöst, mit 1 ml 30proz. Wasserstoffperoxid versetzt und 3 h bei 70°C gehalten. Beim Abkühlen kristallisieren die Disulfone aus. Man filtriert, wäscht mit etwas Eisessig nach und trocknet bei 100°C/14 Torr. Daten siehe Tab. 1.

*2,4-Dithia[5.1]metabenzophan-2,2,4,4-tetroxid* (**20**) und *2,4-Dithia[5.1]metabenzophan-1,2-on-2,2,4,4-tetroxid* (**18**): 1 mmol des Dithiaphans wird in Benzol/Eisessig gelöst und nach Zusatz von 2 ml Acetanhydrid auf 5°C gekühlt. Unter Umschütteln setzt man 0.65 ml 30proz. Wasserstoffperoxid zu. Nach 1 h entfernt man das Eisbad und hält die Reaktionsmischung 24 h bei Raumtemp. Man filtriert die ausgefallenen Kristalle ab, wäscht mit Eisessig und trocknet bei 100°C/14 Torr. Daten s. Tab. 1.

<sup>21)</sup> In Anlehnung an: H. Blaschke und V. Boekelheide, J. Am. Chem. Soc. **92**, 3675 (1970).

<sup>22)</sup> <sup>22a)</sup> F. Vögtle, Chem. Ind. (London) **1972**, 346. — <sup>22b)</sup> F. Vögtle und U. Wolz, Chem. Exp. Didakt. **1**, 15 (1975).

Tab. 1. Physikalische Daten der synthetisierten Cyclen

Nr.	Bezeichnung	% Ausb. (ausgehend von)	Schmp. [°C] (Solvens)	Summenformel (Molmasse)	M <sup>+</sup> (MS)	C	H	N	S
<b>1b</b>	[4.1]Metabenzophan-11-on	7 (7)	177–179 (Methanol)	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O (236.3)	236	Ber. 85.68 Gef. 85.64	7.18 6.95	—	—
<b>1c</b>	[5.1]Metabenzophan-12-on	47 (8)	117–119 (Methanol)	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O (250.3)	250	Ber. 86.37 Gef. 86.66	8.72 8.48	—	—
<b>2b</b>	[4.1]Metabenzophan	12 (11)	46–47 (Methanol)	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> (222.3)	222	Ber. 91.85 Gef. 91.63	8.15 8.19	—	—
<b>2c</b>	[5.1]Metabenzophan	40 (1c)	55 (Methanol)	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> (236.3)	236	Ber. 91.52 Gef. 91.45	8.48 8.21	—	—
<b>5</b>	2,5-Dithia[6.1]metabenzophan-13-on	62 (3)	152–154 (CHCl <sub>3</sub> / Ethanol 1:2)	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (300.4)	300	Ber. 67.96 Gef. 68.08	5.36 5.40	—	21.35 21.07
<b>7</b>	2,5-Dithia[6.1]metabenzophan-13-on-2,2,5,5-tetroxid	89 (5)	> 300 (Zers.)	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub> (364.4)	364	Ber. 55.98 Gef. 55.89	4.42 4.38	—	17.60 17.91
<b>8</b>	2,6-Dithia[7.1]metabenzophan-14-on-2,2,6,6-tetroxid	85 (6)	> 310 (Zers.)	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub> (378.4)	378	Ber. 57.13 Gef. 57.38	4.79 4.92	—	16.95 17.08
<b>9</b>	2,5-Dithia[6.1]metabenzophan-13-on-hydrazon	74 (5)	> 210 (Zers.)	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (314.4)	314	Ber. 64.93 Gef. 64.92	5.76 5.93	8.90 8.75	20.39 20.28
<b>10</b>	2,5-Dithia[6.1]metabenzophan	69 (9)	144–145 (CHCl <sub>3</sub> / Ethanol 1:1)	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> S <sub>2</sub> (286.4)	286	Ber. 71.28 Gef. 71.21	6.32 6.39	—	22.38 22.21
<b>11</b>	2,5-Dithia[6.1]metabenzophan-2,2,5,5-tetroxid	90 (10)	> 325 (Zers.)	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (350.4)	350	Ber. 58.27 Gef. 58.50	5.17 5.14	—	18.30 18.51
<b>17</b>	2,4-Dithia[5.1]metabenzophan-12-on	44 (4)	197–198 (CHCl <sub>3</sub> / Ethanol 1:1)	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (286.4)	286	Ber. 67.04 Gef. 66.89	4.92 4.90	—	22.39 22.51
<b>19</b>	2,4-Dithia[5.1]metabenzophan	20 (16)	99–101 (Ethanol)	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> S <sub>2</sub> (272.4)	272	Ber. 70.55 Gef. 70.85	5.91 6.06	—	23.54 23.68
<b>20</b>	2,4-Dithia[5.1]metabenzophan-2,2,4,4-tetroxid	67 (19)	308–311 (Zers.)	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (336.4)	336	Ber. 57.13 Gef. 57.09	4.79 4.80	—	19.06 19.04
<b>18</b>	2,4-Dithia[5.1]metabenzophan-12-on-2,2,4,4-tetroxid	86 (17)	> 360 (Zers.)	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (350.4)	350	Ber. 54.85 Gef. 54.86	4.02 4.00	—	18.30 18.40

Tab. 2.  $^1\text{H-NMR}$ - und UV-Daten der synthetisierten Phane

Nr.	$\delta\text{H}_{\text{aromat.}}$	$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int.}}$ , $\delta$ -Werte, ppm, 60 MHz) $\delta\text{Benzyl-CH}_2$	$\delta\text{CH}_2$	UV [ $\text{CH}_3\text{CN}$ , $\lambda(\epsilon)$ , nm]
<b>1b</b>	7.22 – 7.85 (m)	6.50 (s) 2.42 (t, $J = 13$ Hz), 2.86 (s), 3.04 (s)		306 (sh, 1900), 287.7 (3560), 256.3 (9350)
<b>1c</b>	7.40 – 7.96 (m)	7.28 (s) 2.60 – 2.84 (m)		284.4 (4090), 264 (25600), 254.6 (33900), 246 (sh, 25300)
<b>2b</b>	6.80 – 7.24 (m)	6.08 (s) 2.14 (t, $J = 13$ Hz), 2.66 (s), 2.82 (s)	3.98 (s)	281.7 (600), 266.7 (900)
<b>2c</b>	6.84 – 7.20 (m)	6.64 (s) 2.37 – 2.57 (m)	4.00 (s)	274 (sh, 1100), 264.4 (1470)
<b>5</b>	7.38 – 7.92 (m)	7.28 (s) 3.70 (s)		250.3 (10900), 291. (2550)
<b>9</b>	7.10 – 7.98 (m)	6.40 (s), 6.91 (s)		281.6 (9500)
<b>10</b>	7.10 – 7.35 (m)	6.59 (s) 3.51 (s)	3.98 (s)	245 (5150), 254.3 (5500), 264.4 (4300), 277.3 (sh, 760)
<b>17</b>	7.40 – 7.95 (m)	3.73 (s)		247.3 (sh, 18100), 254 (19360), 260.7 (sh, 12500), 287.3 (sh, 3960)
<b>19</b>	7.10 – 7.35 (m)	3.70 (s)	4.05 (s)	245.7 (11920), 254.6 (15300), 264.6 (11920)

*2,5-Dithia[6.1]metabenzophan (10)*

a) *2,5-Dithia[6.1]metabenzophan-13-on-hydrazin (9)*: 1.36 g 85proz. Hydrazin (36 mmol Hydrazin) und 1.00 g 38proz. Salzsäure werden nacheinander zu einer Lösung von 3.60 g (12 mmol) **5** in 50 ml DMSO getropft. Nach 3 h Rühren bei 90°C (Wasserbad) setzt man 150 ml Methanol hinzu und läßt auskristallisieren. Die Kristallisation wird durch Abkühlen auf -20°C vervollständigt. Man filtriert, wäscht mit eiskaltem Methanol nach und trocknet über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 2.86 g (74%) **9**; schillernde Blättchen mit Schmp. > 210°C (Zers.). Daten siehe Tab. 1 und 2.

b) *2,5-Dithia[6.1]metabenzophan (10)*: 230 mg (10 mmol) krustenfreies Natrium werden in 75 ml wasserfr. Diethylenglycol aufgelöst. Anschließend werden 1.90 g trockenes **9** eingetragen und die Suspension erwärmt. Man hält die entstehende klare Lösung 2 h bei 140°C bis zur Beendigung der Gasentwicklung, gießt die erkaltete gelbe Reaktionslösung in 2 N HCl und extrahiert mit Ether. Die organische Phase wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Das zurückbleibende Öl passiert eine Kieselgelsäule (20 × 3 cm, Benzol/Petrolether 7:1). Umkristallisation aus Chloroform/Ethanol 1:1 liefert 1.18 g (69%) **10** in glitzernden, rechteckigen Kristallen mit Schmp. 144–145°C. Daten siehe Tab. 1 und 2.

*Allgemeines Verfahren zur Ringkontraktion von 7, 8, 11, 18 und 20 durch Sulfonypyrolyse.* In einer Pyrolyseapparatur<sup>3b)</sup> werden die gut getrockneten, fein gepulverten Disulfone in 20–40-mg-Portionen bei 400–500°C/10<sup>-5</sup> Torr pyrolysiert. Die Quarzröhrchen werden mit Dichlormethan ausgezogen und die eingedampften Extrakte säulenchromatographisch (Kieselgel, Petrolether 50–70°C bzw. Tetrachlormethan/Petrolether 50–70°C) gereinigt. Die als farblose Öle anfallenden Cyclophankohlenwasserstoffe **2b** bzw. Cyclophanketone **1b** und **1c** können durch Digerieren mit dem zur Umkristallisation verwendeten Solvens (siehe Tab. 1) zur Kristallisation gebracht werden. Die Pyrolyse von **18** und **20** führte zu nichtidentifizierbaren Produkten.

*[5.1]Metabenzophan (2c)*: 200 mg (0.80 mmol) **1c** werden, wie für die Synthese von **9** beschrieben, in das entsprechende Hydrazin übergeführt. Dieses wird ohne weitere Reinigung in eine Lösung von 90 mg (3.9 mmol) Natrium in 15 ml wasserfr. Diethylenglycol eingetragen. Man erhitzt 30 min auf 180°C, gießt nach dem Abkühlen in 2 N HCl und extrahiert mit Ether. Das nach Eindampfen zurückbleibende braune Öl wird über eine Kieselgelsäule (20 × 3 cm) mit Petrolether (50/70°C) filtriert und aus Methanol umkristallisiert. Man erhält 75 mg (40%) **2c** in langen, farblosen Nadeln mit Schmp. 55°C (Daten s. Tab. 1 und 2).

[369/77]