

Gespannte Anthrachinonophane und Anthracenophane

Rainer Wingen und Fritz Vögtle*

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

Eingegangen am 12. Mai 1979

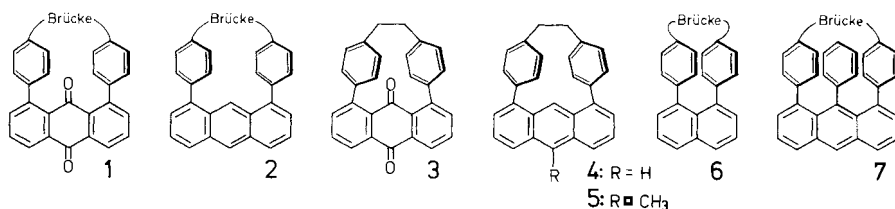
Die verklammerten Anthrachinonophane **3** und Anthracenophane **4**, **5** wurden erstmals synthetisiert und ihre spektroskopischen Eigenschaften mit denen offenkettiger (**8** und **10**) und mit längeren Brücken überspannter (**12a**–**15a** und **16**–**18**) Anthrachinone und Anthracene verglichen. Die Verklammerung bedingt signifikante hypsochrome Verschiebungen im UV-Spektrum sowie deutliche Verschiebungen einzelner Signale in den ^1H -/ ^{13}C -NMR-Spektren. Umsetzung des Anthrachinonophans **3** mit überschüssigem Methyllithium führt selektiv zu der exocyclisch methyl-substituierten Anthracenverbindung **5**.

Strained Anthraquinonophanes and Anthracenophanes

The clamped anthraquinonophane **3** and anthracenophanes **4**, **5** have been synthesized. Their spectroscopic properties are compared with those of the open chained compounds **8** and **10** and the corresponding phanes (**12a**–**15a** and **16**–**18**) with longer bridges. The clamping causes significant hypsochromic shifts in the UV spectra and distinct shifts in the ^1H -/ ^{13}C -NMR-spectra. Reaction of the anthraquinonophane **3** with an excess of methyllithium selectively yields the exocyclic methyl-substituted anthracenophane **5**.

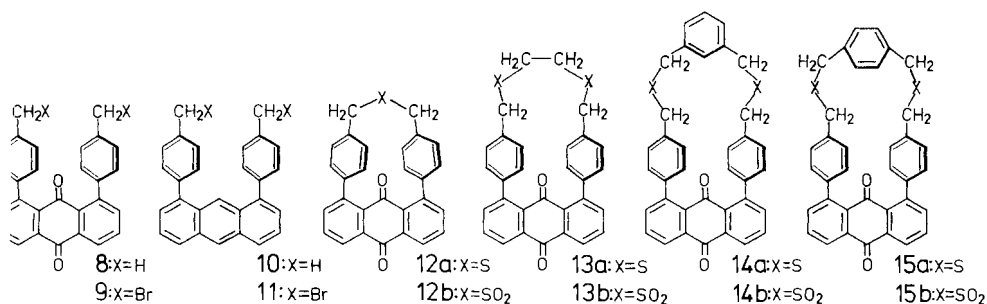
Überbrückte Anthrachinonophane und Anthracenophane der Typen **1** und **2** interessieren aus mehreren Gründen: Es war zu fragen, ob eine Verklammerung durch nur zwei CH_2 -Gruppen der in 1,8-Position angehefteten *para*-Phenylkerne ohne weiteres möglich ist, d. h. ob sich die beiden Benzolringe so stark aus ihrer Normallage biegen lassen, daß durch einfache Ringschlußreaktionen die eng verklammerten Verbindungen **3** und **4** erhältlich sind. Eine derartige Verklammerung, die eine deutliche Ringspannung und Deformation der Benzolkerne, möglicherweise auch des kondensierten Grundgerüsts, erwarten läßt, sollte spektroskopische Konsequenzen haben. Darüber hinaus erschien eine Konformationsanalyse der unterschiedlich verbrückten Anthrachinone **1** und Anthracene **2** von Interesse, da für *peri*-Aryl-naphthaline und -anthracene eine annähernd orthogonale Stellung der „face-to-face“-angeordneten Phenylkerne zum Grundgerüst angenommen werden muß¹⁾. Beim analogen *peri*-Phenyl-naphthalin-System **6** konnten die geometrischen Auswirkungen einer Spreizung durch Einbau längerer starrer Brückenteile UV- und ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt werden²⁾. Gegenüber jenen besitzen die vergleichbaren Anthrachinonophane **1** in der endocyclischen Carbonylfunktion eine zusätzliche spektroskopische Sonde³⁾, so daß sich als weiterer Anreiz die Suche nach Korrelationen⁴⁾ zwischen homolog variierten Brückenlänge und spektroskopischen Daten ergibt. Ein weiteres Syntheseziel galt den im Großringinnern

phenyl-substituierten Diarylanthracenophanen vom Typ 7. Ähnlich der Carbonylfunktion bei 1 könnte der Phenylkern als Sonde für brückenlängen-bedingte Abstandsvariationen der flankierenden Phenylenringe dienen.



1. Synthesen

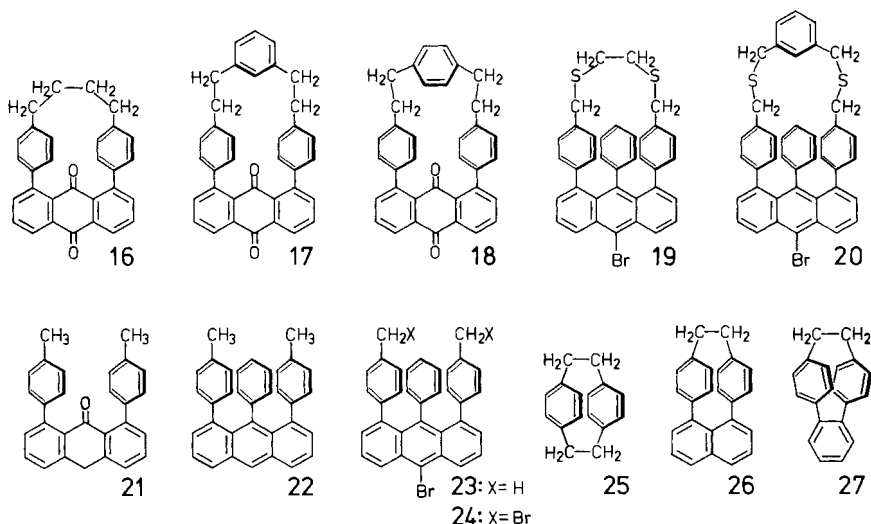
Ausgangspunkt für die Ditolyl-Zwischenverbindungen 8 und 10 ist 1,8-Diiodanthrachinon, das nach der Lithiumcuprat-Methode⁵⁾ mit Tri-*p*-tolyl-lithiumcuprat in das 1,8-Ditolyl-9,10-anthrachinon (8) übergeführt wurde, dessen Reduktion 1,8-Ditolylanthracen (10) lieferte⁶⁾. Während die NBS-Bromierung von 10 wegen Nebenreaktionen (Kernbromierung) zur Darstellung der Bis(brommethyl)-Verbindung 11 nicht geeignet ist, gelingt die NBS-Bromierung von 8 zum 1,8-Bis[4-(brommethyl)phenyl]anthrachinon 9 in 90proz. Ausbeute. Dieses kann mit Thioacetamid⁷⁾ in 22proz. Ausbeute zum Sulfid 12a überbrückt werden. Nach H₂O₂-Oxidation zum Sulfon 12b wird durch Pyrolyse⁸⁾ das ethano-verklammerte Anthrachinon 3 in 85proz. Ausbeute erhalten. Letzteres dient als Ausgangsmaterial zur Darstellung des ethano-verbrückten Anthracenophans 4 sowie durch Umsetzung mit Methylolithium zum methyl-substituierten Anthracenophan 5. Da letzteres auch bei Verwendung eines sehr großen Überschusses an Methylolithium das einzige isolierbare Produkt darstellt, ist die ins Ringinnere ragende Carbonylgruppe offensichtlich (sterisch) gehindert, wodurch nucleophile Reaktionen hochselektiv an der peripheren Carbonylfunktion durchgeführt werden können.



Ausgehend von der Bis(brommethyl)-Verbindung 9 können durch Umsetzung mit Dithiolaten die Bis-sulfide 13a – 15a und aus diesen durch Pyrolyse der entsprechenden Sulfone 13b – 15b die Kohlenwasserstoffe 16 – 18 dargestellt werden.

Das Anthrachinon 8 ist auch Ausgangsmaterial für die Triarylanthracene, denn die Reduktion mit Sn/HCl liefert in fast quantitativer Ausbeute das Anthron 21, das mit

einem größeren Überschuß an Phenyllithium das Triarylanthracen **22** ergibt⁶⁾. Nach Umsetzung mit Brom⁹⁾ zu **23** kann durch NBS-Bromierung **24** erhalten werden, das bei Umsetzung mit Dithiolaten zu den Thiaphanen **19** und **20** führt. Deren Desulfurisierung nach der Sulfonylpyrolyse-Methode gelang nicht, da bei der Oxidation zum Sulfon das Anthracen-Gerüst angegriffen wird.



2. Spektroskopische und polarographische Ergebnisse

Der für **3** zu erwartenden Molekülgeometrie mit der Ringspannung verursachenden kurzen Brücke und den in den Anisotropiebereich der Carbonylgruppe und des jeweils anderen Phenylkerns gezwungenen *peri*-ständigen Benzolringen entspricht das ¹H-NMR-Spektrum: die Brückenmethylenprotonen absorbieren als Singulett bei $\delta = 3.18$ und somit in einem für derart gespannte Systeme typischen Bereich ($\delta = 3.05$ für **25**¹⁰⁾, 3.07 für **26**¹¹⁾ und 3.11 für **27**¹²⁾). Die Phenyl-Protonen absorbieren als A₂B₂-System, zentriert um $\delta = 6.88$, und sind somit um 0.28 ppm hochfeldverschoben gegenüber dem Singulett der Phenylen-Protonen im offenkettigen **8**.

Eine Hochfeldverschiebung wird auch für die C-4- und C-5-Protonen des Anthrachinon-Skeletts beobachtet, die eine Folge der durch Verklammerung der *peri*-Substituenten auch im Grundgerüst spürbaren Spannung und damit verbundener Deformationen sein dürfte¹³⁾.

Im ¹³C-NMR-Spektrum erfährt die endocyclische Carbonylfunktion eine Tieffeldverschiebung von 3.0 ppm gegenüber **8**, während das Resonanzsignal der peripheren Carbonylgruppe nur um 0.5 ppm tieffeldverschoben erscheint. Die Verschiebung von C-9 kann sterisch³⁾ und mit Deformationen des Skeletts, die von C-10 mit Deformationen erklärt werden. Für letzteres spricht auch die Tatsache, daß die C-10-Resonanzen der anderen überbrückten Anthrachinone nur im Falle extremer Brücken (**3**, **12a**, **15a**) Abweichungen vom entsprechenden Wert der Vergleichsverbindung **8** zeigen (s. Abb. 4).

Während in den IR-Spektren von **3** und **8** keine signifikanten Unterschiede auftreten, zeichnet sich das UV-Spektrum von **3** (s. Abb. 6) durch das Fehlen der bei **8** vorhandenen langwelligen Absorption bei 350 nm aus, wahrscheinlich eine Konsequenz der durch Fixierung der Phenylkerne in zum Anthrachinon-Grundgerüst anderer Stellung verringerten Konjugation¹⁴⁾ mit dem Chinon-System; parallel dazu dürften Deformationen des Chromophors in Betracht zu ziehen sein.

Ausgeprägte Unterschiede zwischen **3** und **8** offenbaren auch die cyclischen Voltammogramme beider Verbindungen im Vergleich mit Anthrachinon (Abb. 1). Die Halbstufenpotentiale (vs. SCE; ± 5 mV) der Reduktion Chinon-Semichinon liegen bei -0.89 V (Anthrachinon), -1.01 V (**8**) und -1.16 V (**3**); das verklammerte **3** ist also deutlich schwerer zu reduzieren als das offenkettige **8**. Ferner ist den Voltammogrammen zu entnehmen, daß der bei Anthrachinon selbst und bei **8** quasi-reversible Redoxvorgang Radikalanion/Dianion bei **3** irreversibel verläuft. Hieraus kann geschlossen werden, daß sterische Hinderung und Deformationen des Gerüsts bei **3** die Reduktion zum Radikalanion erschweren und die Stabilität des (unter Ringspannung stehenden) Dianions stark herabsetzen¹⁵⁾.

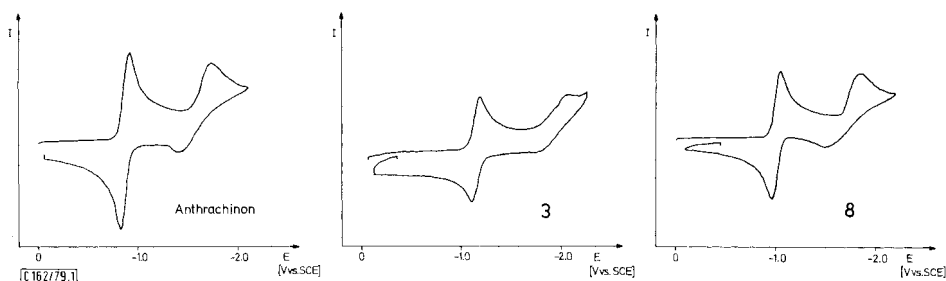
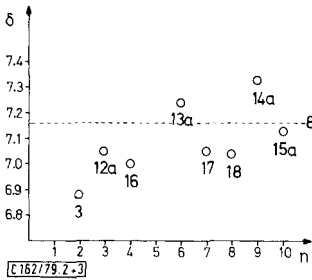
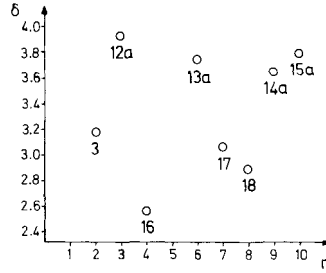


Abb. 1. Cyclische Voltammogramme von Anthrachinon, **3** und **8** (10^{-4} M) in $\text{CH}_3\text{CN}/0.1\text{M n-Bu}_4\text{NClO}_4$, Pt-Scheibenelektrode

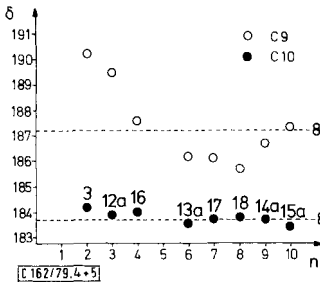
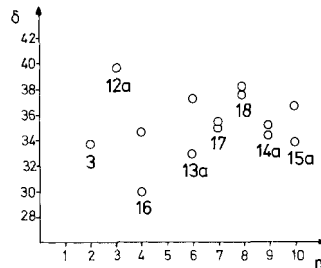
Mit den überbrückten Anthrachinonen **3**, **12a**–**15a** und **16**–**18** sowie **8** als Bezugssubstanz steht eine Reihe von in der Brückenlänge variierten Verbindungen zur Verfügung, so daß der Einfluß der Brückenlänge auf die Abstandsänderung der Phenylkerne studiert werden kann. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bieten sich die Phenylprotonen (Anisotropie-Effekt), die benzylichen Brückenprotonen (Substitutions- und Ringspannungsabhängigkeit) sowie im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum neben den Brückenatomen vor allem die Carbonylfunktion in 9-Stellung als Sonden an.

Beim Auftragen der Meßwerte der jeweiligen SONDENSYSTEME gegen die Anzahl der Brückenglieder, wobei 1,3-substituierte Phenylkerne mit drei, 1,4-substituierte mit vier Gliedern in Rechnung gesetzt werden, sollte sich der Nutzen der einzelnen Sonden erweisen.

In Abb. 2 sind die *Phenyl*- $^1\text{H-NMR}$ -Werte gegen die Brückenlänge aufgetragen, wobei **8** als Vergleichssubstanz durch eine gestrichelte Linie markiert ist. Erwartungsgemäß zeigt **3** ($n = 2$) die größte Hochfeldverschiebung, während die Carbaphane **16** ($n = 4$), **17** ($n = 7$) und **18** ($n = 8$) gegenüber **8** nur gering hochfeldverschoben sind. Mit zunehmender Brückenlänge nähern sich die cyclischen Verbindungen dem offenkettigen **8**.

Abb. 2. Protonenresonanz der *Phenylenringe* in Abhängigkeit von der BrückenlängeAbb. 3. Protonenresonanz der Brücken-*Methylengruppen* in Abhängigkeit von der Brückenlänge

In Abb. 3 sind die Protonenresonanzen der Brücken-*Methylengruppen* gegen die Brückenlänge aufgetragen. Wegen der unterschiedlichen Substituenten ist hier noch weniger als in Abb. 2 ein direkter Vergleich Thiaphan/Carbaphan möglich. Auffällig ist nur der niedrige Wert für **16**, der aber durch die aliphatische Natur der Brücke erklärt werden kann. In der Reihe der Thiaphane fällt **15a**, jedoch nicht signifikant, aus dem Rahmen.

Abb. 4. ^{13}C -Resonanz der Carbonylgruppen in Abhängigkeit von der BrückenlängeAbb. 5. ^{13}C -Resonanz der Brücken-C-Atome in Abhängigkeit von der Brückenlänge

In Abb. 4 sind die ^{13}C -NMR-Werte der endocyclischen C-9- und exocyclischen C-10-Carbonylgruppen in Abhängigkeit von der Brückenlänge aufgetragen; die betreffenden Signale des unverbrückten **8** sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Augenfällig ist die sich auch bei Einbeziehung der Thiaphane ergebende kontinuierliche Variation der C-9-Signale mit der Brückenlänge; zu kürzeren Brücken hin wird ein deutlicher Anstieg beobachtet. Bemerkenswert ist auch die fast konstante Lage der C-10-Resonanzen im Bereich des Wertes von **8**; nur bei **3** und **15a**, den Extremen der Verklammerung und Spreizung, deutet sich eine Änderung des Verlaufs in jeweils entgegengesetzter Richtung an. Während die Verschiebung von C-10 in **3** mit Deformationen des Anthrachinonskeletts (s. o.) erklärt werden kann, ist anzunehmen, daß in **15a** die Phenylkerne infolge der langen starren Brücke auf gegenüberliegende Seiten des Anthrachinonske-

letts gedrückt werden. Aus Abb. 4 kann demnach auch für noch nicht bekannte Verbindungen entnommen werden, bei welcher Brückenlänge die Phenylkerne durch Verklammerung enger oder durch Spreizung weiter voneinander entfernt scheinen als im unverbrückten **8**. Die endocyclische Carbonylfunktion kann daher als Sonde im ^{13}C -NMR-Spektrum für eine brückenlängen-bedingte Abstandsvariation der Phenylkerne genutzt werden.

Abb. 5 zeigt die Abhängigkeit der ^{13}C -NMR-Resonanzen der Brücken-C-Atome von der Art der Brücke, wobei aus elektronischen Gründen zwischen Carba- und Thiaphanen unterschieden werden muß. Eine generell gültige Aussage läßt sich aus Abb. 5 nicht erarbeiten; ordnet man die bei geringerer Feldstärke erscheinenden Signale den jeweils *peri*-phenylen-gebundenen Brückenatomen zu, so ergibt sich bei den Carbaphanen für **18** und bei den Thiaphanen für **15a** ein deutliches Abweichen aus einem sich andeutenden Verlauf. Da diese Zuordnung nicht sicher ist, muß geschlossen werden, daß die Brücken-Kohlenstoffkerne keine generell verwertbare Sonde darstellen.

Mit Ausnahme von **3** zeigen alle überbrückten Anthrachinone im UV-Spektrum die langwellige Bande bei 350 nm, so daß im Gegensatz zu Verbindungen des Typs **6**⁶⁾ die UV-Absorption hier keine eindeutigen Aussagen über Veränderungen der Molekülstruktur erlaubt.

Das mit **19** und **20** realisierte Vorhaben, Phenylkerne im Innern überbrückter Verbindungen des Typs **7** als NMR-Sonde für Abstandsvariationen der äußeren Phenylgruppen zu nutzen, wird in seiner Aussagekraft dadurch eingeschränkt, daß **19** und **20** komplexe Spektren liefern, während für **22** und **23** jeweils ein scharfes hochfeldverschobenes Phenylsignal beobachtet wird. Die durch die Überbrückung bewirkte Annäherung der Phenylringe an den inneren Phenylkern beeinflusst letzteren durch Anisotropieeffekte oder ein seitliches Ausscheren ("out-of-plane bending"), wie Stuart-Briegleb-Modelle für **19** andeuten.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß nur die ^{13}C -NMR-Resonanz der endocyclischen Carbonylfunktion in **1** eine wertvolle Sonde darstellt, während überlappende Effekte (C=O- und Phenyl-Anisotropie, Einfluß des Sulfid-Schwefels, Abschirmung durch den aromatischen Ring in der Brücke) bei den anderen untersuchten Möglichkeiten keine generelle Aussage zulassen.

Mit $\delta = 3.30$ und 3.25 absorbieren die Methylen-Protonen der Phane **4** und **5** bei etwas niedrigerer Feldstärke als die vergleichbaren Ringverbindungen **3**, **25**¹⁰⁾, **26**¹¹⁾ und **27**¹²⁾. Die Hochfeldverschiebung der Phenylprotonen um 0.38 (**4**) bzw. 0.45 ppm (**5**) gegenüber **10** trägt der Annäherung der Phenylkerne Rechnung; die entsprechenden Vergleichswerte von acyclischem Edukt und Phan liegen bei 0.16 ppm für **27**¹²⁾, 0.21 ppm für **26**¹¹⁾ und 0.68 ppm für **25**¹⁰⁾, was mit der größeren Distanz der Phenylringe in **10** erklärt werden kann.

Infolge verstärkter Abschirmung erfährt das ins Ringinnere ragende Anthracen-9-Proton in **4** und **5** gegenüber **10** eine Hochfeldverschiebung von $\Delta\delta = 2.84$ nach $\delta = 5.66$. Geringe Hochfeldverschiebungen um 0.06 bzw. 0.29 ppm für die Anthracen-H-Atome in 4- und 5- bzw. 10-Position bei **4** können auf Gerüstdeformationen zurückzuführen sein.

In den UV-Spektren tritt beim Übergang vom unverbrückten **10** zum verklammerten **4** unter Beibehaltung der Bandenstruktur eine hypsochrome Verschiebung der langwel-

ligen Bande um 10 nm auf (Abb. 6). Bei sukzessiver Einführung von Phenylsubstituenten in 1-, 4-, 5-, 8-, 9- oder 10-Position des Anthracens erfährt die p-Bande¹⁶⁾ pro Phenylsubstituent eine bathochrome Verschiebung von 5–7 nm¹⁷⁾, was auf Konjugation der Phenylringe mit dem Anthracen-Gerüst zurückgeführt wurde¹⁴⁾.

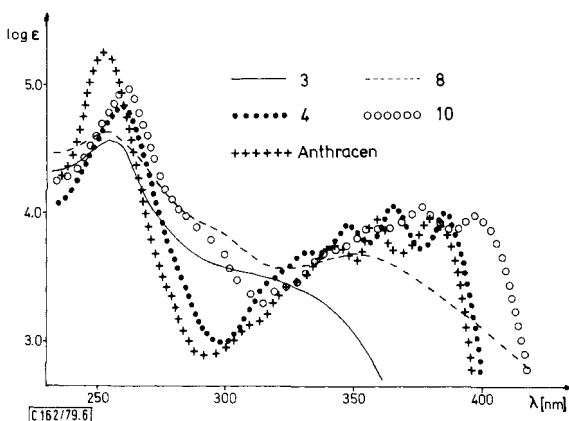


Abb. 6. UV-Spektren von **3** und **8** (EtOH) sowie Anthracen, **4** und **10** (CHCl₃)

Durch die Verklammerung nehmen die Phenylringe in **4** einen anderen Winkel zum Anthracengerüst ein, wodurch die Konjugation erschwert sein dürfte. Das verbrückte **4** steht somit bezüglich der Bandenlage dem unsubstituierten Anthracen selbst ($\Delta\lambda_{\max} = 3$ nm) viel näher als dem 1,8-Ditolylantracen **10** ($\Delta\lambda_{\max} = 10$ nm). Interessanterweise sind die Absorptionen von **5** gegenüber **4** um 10 nm bathochrom verschoben und mit **10** annähernd gleich. Bathochrome Verschiebungen einer p-Bande bei Methylsubstitution sind bekannt¹⁸⁾ und auch 9-Methylantracen weist gegenüber Anthracen eine solche von 6 nm auf¹⁹⁾. Eine analoge Erklärung, die noch Deformationen des Anthracens einbezieht, ist auch für die etwas größere Differenz von 10 nm beim Übergang von **4** nach **5** heranzuziehen.

Zusammenfassend kann aus den UV- und Fluoreszenzspektren geschlossen werden, daß **4** und **5** erste Beispiele für eine starke Einschränkung der Konjugation¹⁴⁾ zwischen *peri*-verknüpften Aromatenringen darstellen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Priv.-Doz. Dr. A. Merz (Regensburg) bzw. Herrn Univ.-Doz. Dr. G. Kaupp (Freiburg) sei für die Aufnahme und Erörterung der cyclischen Voltammogramme bzw. Fluoreszenzspektren gedankt.

Experimenteller Teil

Schmpp.: Mikroskopheiztisch Reichert, unkorrigiert. – NMR: WH 90, Bruker. – UV: Cary 17, Varian. – MS: MS 30 und 50 (70 eV), A. E. I. – Voltammetrie an Pt: PAR 170 Mod. Elektrochem. System (CH₃CN/0.1M n-Bu₄NClO₄, Ag-Draht-Quasireferenzelektrode, interne Eichung mit Ferrocen). – DC: Kieselgel 60 F₂₅₄, Merck. – SC: Kieselgel 60, Macherey, Nagel & Co, Düren.

1,8-Bis(4-methylphenyl)-9,10-anthracinon (8): Aus 17.45 g (80.0 mmol) 4-Iodtoluol und 1.50 g (216 mmol) Lithium wird in 100 ml Diethylether eine Lösung von 4-Methylphenyllithium²⁰⁾ hergestellt, die nach Kühlung auf –15 °C mit einer Spritze zu einer auf die gleiche Temperatur gebrachten Suspension von 4.99 g (26.2 mmol) Kupferiodid in 30 ml Diethylether gespritzt wird. Nach vollständiger Umsetzung (negativ verlaufender Gilman-Test²¹⁾) zum „Aryllithiumcuprat“ wird dieses zu einer auf –5 °C gekühlten Lösung von 2.00 g (4.4 mmol) 1,8-Diiodanthrachinon⁶⁾ in 650 ml THF gegeben, die Mischung 3.5 min bei dieser Temperatur gerührt, unter Eiskühlung 7 min Sauerstoff eingeleitet und die Mischung in ein Gemisch aus 600 ml Diethylether, 400 ml gesätt. Ammoniumchloridlösung und 5 ml konz. Ammoniaklösung gegeben. Die wäßrige Phase wird mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Nach Zugabe von 10 g Kieselgel wird i. Vak. das Lösungsmittel abdestilliert und der verbleibende Rückstand durch Elution mit 2 l Petrolether (50–70 °C) über 50 g Kieselgel von Iodtoluol und 4,4'-Dimethylbiphenyl befreit. Der nach Elution mit Chloroform erhaltene Anteil wird an einer 500-g-Kieselgelsäule (Toluol) chromatographiert. Nach Umkristallisation aus Isopropylalkohol werden 624 mg (37%) hellgelbe Würfel mit Schmp. 263–263.5 °C erhalten.

UV (EtOH): λ_{\max} (ϵ) = 222 (33100), 254 (41700), 349 nm (4700). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS_{int.}): δ = 2.37 (s, 6H, –CH₃), 7.16 (s, 8 Phenylen-H), 7.49–7.76 (m, 4 Anthrachinon-H: 2,3,6,7), 8.23 (dd, J = 7.8 und 3.0 Hz, 2 Anthrachinon-H: 4,5). – ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS_{int.}): δ = 21.3 (–CH₃), 183.7, 187.2 (C=O).

C₂₈H₂₀O₂ (388.5) Ber. C 86.57 H 5.19 Gef. C 86.83 H 5.21 Molmasse 388 (MS)

1,8-Bis[4-(brommethyl)phenyl]-9,10-anthrachinon (9): Unter Argonatmosphäre wird eine Mischung von 784 mg (4.4 mmol) *N*-Bromsuccinimid²²⁾ und 776 mg (2.0 mmol) **8** in 200 ml CCl₄ unter Bestrahlung mit einer 200-W-Glühlampe und anfänglicher Zugabe von Azo-bis(isobutyronitril) (AIBN) 4 h unter Rückfluß erhitzt. Die erkalte Reaktionsmischung wird mit Dichlormethan auf das doppelte Vol. verdünnt und gründlich mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. kann der gelbe Rückstand (Zers. ab 180 °C) für die Folgereaktionen eingesetzt werden; eine Reinigung durch Umkristallisation oder Chromatographie war nicht möglich. Die Ausb. beträgt lt. ¹H-NMR-Spektrum ca. 90%.

R_F-Wert (CHCl₃): 0.39. – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS_{int.}): δ = 4.53 (s, 4H, –CH₂Br), 7.37, 7.24 (q, J_{AB} = 9.0 Hz, 8 Phenylen-H), 7.56–7.81 (m, 4 Anthrachinon-H: 2,3,6,7), 8.30 (dd, J = 7.6 und 2.0 Hz, 2 Anthrachinon-H: 4,5).

C₂₈H₁₈Br₂O₂ (546.3) Ber. 545.9653 Gef. 545.9623 (MS)

1,8-Bis(4-methylphenyl)anthracen (10): Eine Lösung von 407 mg (1.05 mmol) **8** in 40 ml Ethanol wird mit 2.05 g (31 mmol) Zinkstaub, 10 mg Kupfersulfat, 22 ml 30proz. Natronlauge und 3 ml konz. Ammoniak 70 h unter Rückfluß erhitzt. Die Mischung wird mit Dichlormethan extrahiert, der Extrakt i. Vak. zur Trockne gebracht und in 400 ml Isopropylalkohol unter Zusatz von 3 ml konz. Salzsäure 15 min erhitzt. Der nach Eindampfen i. Vak. verbleibende Rückstand wird an Kieselgel (Toluol) chromatographiert (10% **8** wurden zurückgewonnen) und ergibt nach Umkristallisation aus Aceton 184 mg (49%) **10** als gelbliche Nadeln mit Schmp. 234–235 °C.

Tab. 1. Bezeichnungen und Daten der synthetisierten Thiaanthrachinonophane, Anthrachinonophane-sulfone und Anthrachinonophan-Kohlenwasserstoffe

Nr.	Bezeichnung	Schmp. [°C] (Solvens) Ausbeute	Summenformel Molmasse M ⁺ (MS)	Analyse C H
12a	2-Thia[3.0.0](1,4)benzeno-(1,8)anthrachinono(1,4)-benzenophan	294 – 296 (Aceton) 22%	C ₂₈ H ₁₈ O ₂ S (418.5) 418	Ber. 80.36 4.34 Gef. 80.21 4.17
13a	2,5-Dithia[6.0.0](1,4)benzeno-(1,8)anthrachinono(1,4)benzenophan	273 – 275 (Aceton) 28%	C ₃₀ H ₂₂ O ₂ S ₂ (478.6) 478	Ber. 75.28 4.63 Gef. 75.00 4.84
14a	2,11-Dithia[3](1,3)benzeno[3]-(1,4)benzeno(1,8)anthrachinono(1,4)benzenophan	253 – 254 (Aceton) 33%	C ₃₆ H ₂₆ O ₂ S ₂ (554.7) 554	Ber. 77.95 4.72 Gef. 77.54 4.46
15a	2,11-Dithia[3](1,4)benzeno[3]-(1,4)benzeno(1,8)anthrachinono(1,4)benzenophan	284 – 286 (Aceton) 29%	C ₃₆ H ₂₆ O ₂ S ₂ (554.7) 554	Ber. 77.95 4.72 Gef. 77.91 4.65
12b	2-Thia[3.0.0](1,4)benzeno-(1,8)anthrachinono(1,4)benzenophan-2,2-dioxid	> 350 66%	C ₂₈ H ₁₈ O ₄ S (450.5) —	Ber. 74.65 4.03 Gef. 74.68 5.79
13b	2,5-Dithia[6.0.0](1,4)benzeno-(1,8)anthrachinono(1,4)benzenophan-2,2,5,5-tetroxid	> 350 91%	C ₃₀ H ₂₂ O ₆ S ₂ (542.6) —	Ber. 66.40 4.09 Gef. 66.49 3.84
14b	2,11-Dithia[3](1,3)benzeno[3]-(1,4)benzeno(1,8)anthrachinono-(1,4)benzenophan-2,11,11-tetroxid	> 350 86%	C ₃₆ H ₂₆ O ₆ S ₂ (618.7) 618	Ber. 69.88 4.24 Gef. 69.93 4.19
15b	2,11-Dithia[3](1,4)benzeno[3]-(1,4)benzeno(1,8)anthrachinono-(1,4)benzenophan-2,11,11-tetroxid	> 350 93%	C ₃₆ H ₂₆ O ₆ S ₂ (618.7) —	Ber. 69.88 4.24 Gef. 69.99 4.05
3	[2.0.0](1,4)Benzeno(1,8)anthrachinono(1,4)benzenophan	243 – 244 (Isopropylalkohol) 85%	C ₂₈ H ₁₈ O ₂ (386.5) 386	Ber. 87.02 4.70 Gef. 86.96 4.59
16	[4.0.0](1,4)Benzeno(1,8)anthrachinono(1,4)benzenophan	234.5 – 236 (Isopropylalkohol) 12%	C ₃₀ H ₂₂ O ₂ (414.5) 414	Ber. 86.93 5.35 Gef. 86.77 5.19
17	[2](1,3)Benzeno[2](1,4)benzeno-(1,8)anthrachinono(1,4)benzenophan	208 – 209 (Isopropylalkohol) 17%	C ₃₆ H ₂₆ O ₂ (490.6) 490	Ber. 88.14 5.34 Gef. 87.89 5.22
18	[2](1,4)Benzeno[2](1,4)benzeno-(1,8)anthrachinono(1,4)benzenophan	285 – 286 (Isopropylalkohol) 27%	C ₃₆ H ₂₆ O ₂ (490.6) 490	Ber. 88.14 5.34 Gef. 88.01 5.24

Tab. 2. Spektroskopische Daten der synthetisierten Thiaanthrachinonophane und Anthrachinonophane

Nr.	¹ H-NMR (CDCl ₃ /TMS _{int.} , δ-Werte, ppm, 90 MHz)		Anthrachinon-H		¹³ C-NMR (CDCl ₃ /TMS _{int.} , δ-Werte, ppm, 22.63 MHz)	UV (CDCl ₃ , λ _{max} , nm) (ε)
	-CH ₂ SCH ₂ - [-CH ₂ CH ₂ -]	Phenylen-H				
12a	3.93 (s, 4H)	7.13, 6.96 (q, J _{AB} = 8.0 Hz, 8H)	7.60 (mc, 4H)		39.7	258 (38300)
13a	2.60 (s, 4H)	7.30, 7.17	8.11 (mc, 2H)		189.5	183.8
	3.74 (s, 4H)	(q, J _{AB} = 8.3 Hz, 8H)	7.52 - 7.79 (m, 4H)		37.3	186.2
14a	3.59 (s, 4H)	7.33 (s, 8H)	8.29 (dd, 7.4, 2.0 Hz, 2H)		32.9	183.6
	3.64 (s, 4H)		6.86 (s, 1H) ^{a)}		35.2	186.7
15a			7.33 (s, 3H) ^{a)}		34.4	183.7
			7.58 - 7.82 (m, 4H)			
	3.39 (s, 4H)	7.13 (mc, 8H)	8.32 (dd, 7.4, 2.4 Hz, 2H)			
	3.79 (s, 4H)		7.44 (s, 4H) ^{a)}		36.7	187.3
3			7.55 - 7.77 (m, 4H)		33.8	183.4
			8.26 (dd, 6.8, 2.4 Hz, 2H)			
16		6.91, 6.85 (q, J _{AB} = 8.2 Hz, 8H)	7.44 - 7.67 (m, 4H)		[33.8]	190.2
		7.00 (s, 8H)	8.02 (dd, 6.5, 3.0 Hz, 2H)			184.2
17			7.53 (mc, 4H)		[34.6]	187.6
			8.24 (mc, 2H)		[29.9]	184.0
18		7.09, 7.00 (q, J _{AB} = 7.7 Hz, 8H)	7.45 - 7.74 (m, 8H) ^{c)}		[35.4]	186.1
		7.17, 6.90 (q, J _{AB} = 8.0 Hz, 8H)	8.26 (dd, 7.6, 2.2 Hz, 2H)		[35.0]	183.7
			6.70 (s, 4H) ^{a)}		[38.2]	185.7
			7.47 - 7.74 (m, 4H)		[37.6]	183.8
			8.27 (dd, 7.4, 2.0 Hz, 2H)			222 (22400)
						254 (22400)
						350 (3000)

a) Phenylen-Protonen der Spreizgruppe.

b) Unvollständig aufgelöstes AA'/BB'-Muster.

c) Verdeckte Phenylen-Protonen der Spreizgruppe.

d) In Ethanol.

UV (EtOH): λ_{\max} (ϵ) = 213 (sh, 30900), 259 (123000), 354 (8100), 373 (10500), 393 nm (8900).
 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int.}}$): δ = 2.41 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 7.46, 7.29 (q, J_{AB} = 8.0 Hz, 8 Phenylen-*H*), 7.15–7.58 (m, 4 Anthracen-*H*: 2,3,6,7), 8.00 (mc, 2 Anthracen-*H*: 4,5), 8.50 (s, 1 Anthracen-*H*: 9), 8.60 (s, 1 Anthracen-*H*: 10).

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}$ (358.5) Ber. C 93.81 H 6.19 Gef. C 93.83 H 6.09 Molmasse 358 (MS)

Thiaphane 12a – 15a: In einer 2C-VP-Apparatur²³⁾ werden aus zwei Präzisionstropftrichtern die Lösung A (1.0 mmol Bromid **9** und 1.0 mmol Dithiol bzw. Thioacetamid in 180 ml Toluol) und B (2.4 mmol Kaliumhydroxid in 180 ml Ethanol) simultan und synchron im Verlauf von 7 h zu 1.2 l einer unter Rückfluß siedenden, kräftig gerührten Mischung aus Ethanol/Toluol (1 : 1) getropft. Nach beendeter Zugabe wird noch eine weitere h erhitzt. Die i. Vak. zur Trockne gebrachte Reaktionsmischung wird in Dichlormethan aufgenommen, mit Wasser gewaschen, getrocknet und die organische Phase an Kieselgel (Chloroform) chromatographiert. Nach Umkristallisation sind die reinen Thiaphane, deren Daten in Tab. 1 und 2 aufgeführt sind, erhältlich.

Anthrachinonophan-Sulfone 12b – 15b: Zu einer unter Rückfluß siedenden Lösung der Thiaphane **12a – 15a** in der Minimalmenge Toluol wird das gleiche Vol. Eisessig gegeben und die auf 80°C abgekühlte klare Lösung mit überschüssigem (ca. 2 ml) 30proz. Wasserstoffperoxid versetzt. Die Mischung wird 5 h bei 65°C gehalten und liefert nach Erkalten kristallisierte, nach Trocknen über Kaliumhydroxid in der Regel analysenrein anfallende Sulfone. Daten der Verbindungen siehe Tab. 1 und 2.

Anthrachinonophan-Kohlenwasserstoffe 3, 16 – 18: Die gut pulverisierten und getrockneten Sulfone werden in Portionen von 30–40 mg bei 450–600°C/ca. 0.5 Torr in einer Ringofenapparatur mit elektronisch gesteuerter Temperatureinstellung und -konstanz pyrolysiert (Durchmesser des Quarzrohrs 4 mm, Länge der Pyrolysezone 40 mm). Das erhaltene Pyrolysat wird in Dichlormethan aufgenommen und an Kieselgel mit Toluol als Eluens chromatographiert. Nach Umkristallisation erhält man die reinen Anthrachinonophane als gut ausgebildete gelbe Nadeln. Daten s. Tab. 1 und 2.

1,8-Bis(4-methylphenyl)-9-anthron (21): Zu einer unter Rückfluß siedenden Mischung aus 0.72 g (1.86 mmol) **8**, 0.48 g (4 mmol) Zinn-Granulat und 13.0 ml Eisessig werden im Verlauf von 2 h 3.0 ml konz. Salzsäure getropft. Nach Erkalten wird in Dichlormethan aufgenommen, hydrolysiert, die organische Phase neutral gewaschen und getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisation aus Eisessig werden 0.66 g (95%) **21** als blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 189–192°C erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int.}}$): δ = 2.36 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 4.28 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$), 6.96–7.69 (m, 14H, Phenylen- und Anthron-*H*).

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}$ (374.5) Ber. C 89.81 H 5.92 Gef. C 89.48 H 5.91 Molmasse 374 (MS)

1,8-Bis(4-methylphenyl)-9-phenylanthracen (22): Zu einer Lösung von 0.75 g (2.0 mmol) Anthron **21** in 20 ml Benzol wird eine etherische Lösung von 50.0 mmol (großer Überschuß) Phenyllithium²⁰⁾ gespritzt und die Mischung 2 h bei Raumtemp. gerührt. Unter Eiskühlung wird mit verd. Salzsäure hydrolysiert, mit Benzol extrahiert, die organische Phase gewaschen und getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand in CCl_4 aufgenommen, mit 1.0 g Phosphorpentoxid versetzt und 4 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe des gleichen Vol. Diethylether wird mit Wasser neutral gewaschen, zur Trockne gebracht, der Rückstand zur Entfernung von Biphenyl mit Wasserdampf destilliert und der nichtflüchtige Anteil nach Trocknen aus Aceton umkristallisiert: Ausb. 645 mg (74%) **22** als hellgelbe Nadeln mit Schmp. 200–201°C.

UV (EtOH): λ_{\max} (ϵ) = 224 (sh, 31600), 267 (87100), 361 (7600), 379 (10700), 398 nm (9600).
 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int.}}$): δ = 2.16 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 6.30 (mc, 5 Phenyl-*H*), 6.58, 6.49

(q, $J_{AB} = 8.4$ Hz, 8 Phenylen-*H*), 7.05–7.49 (m, 4 Anthracen-*H*: 2,3,6,7), 8.02 (mc, 2 Anthracen-*H*: 4,5), 8.60 (s, 1 Anthracen-*H*: 10).

$C_{34}H_{26}$ (434.6) Ber. C 93.97 H 6.03 Gef. C 93.73 H 6.24 Molmasse 434 (MS)

10-Brom-1,8-bis(4-methylphenyl)-9-phenylanthracen (**23**): Bei Raumtemp. wird zu einer Lösung von 150 mg (0.346 mmol) **22** in 6 ml CCl_4 und 60 ml Eisessig im Verlauf von 2 h unter Licht- und Luftausschluß eine Lösung von 55 mg (0.344 mmol) Brom in 2 ml Eisessig getropft. Nach Hydrolyse mit 300 ml Wasser und Extraktion mit Chloroform wird die organische Phase neutral gewaschen, getrocknet und der nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibende Rückstand aus Aceton umkristallisiert: 170 mg (96%) **23** als hellgelbe Nadeln mit Schmp. 258–259°C.

UV ($CHCl_3$): λ_{max} (ϵ): 275 (58900), 378 (8700), 400 (12600), 417 nm (11500). – 1H -NMR ($CDCl_3/TMS_{int.}$): $\delta = 2.13$ (s, 6H, $-CH_3$), 6.33 (mc, 5 Phenyl-*H*), 6.55, 6.45 (q, $J_{AB} = 8.2$ Hz, 8 Phenylen-*H*), 7.13–7.59 (m, 4 Anthracen-*H*: 2,3,6,7), 8.62 (dd, $J = 8.8$ und 1.3 Hz, 2 Anthracen-*H*: 4,5).

$C_{34}H_{25}Br$ (513.5) Ber. C 79.53 H 4.91 Gef. C 79.71 H 4.95 Molmasse 512 (MS)

10-Brom-1,8-bis[4-(brommethyl)phenyl]-9-phenylanthracen (**24**): Unter Argonatmosphäre werden 513 mg (1.0 mmol) **23** und 392 mg (2.2 mmol) *N*-Bromsuccinimid²² in 100 ml CCl_4 3 h unter Bestrahlung mit einer 200-W-Glühlampe und anfänglicher Zugabe von AIBN zum Sieden erhitzt. Nach Erkalten wird die Mischung gründlich mit $NaHCO_3$ -Lösung und Wasser gewaschen und i. Vak. zur Trockne gebracht. Der amorphe Rückstand (Zers. ab 145°C) ließ sich durch Umkristallisation nicht reinigen, erwies sich jedoch für die Folgereaktion als ausreichend rein.

R_F -Wert (Toluol): 0.73. – 1H -NMR ($CDCl_3/TMS_{int.}$): $\delta = 4.32$ (s, 4H, $-CH_2Br$), 6.38–7.65 (m, 9 Phenyl- und Anthracen-*H*), 6.79, 6.55 (q, $J_{AB} = 8.5$ Hz, 8 Phenylen-*H*), 8.68 (dd, $J = 8.8$ und 1.4 Hz, 2 Anthracen-*H*: 4,5).

$C_{34}H_{23}Br_3$ (671.3) Ber. 667.9349 Gef. 667.9357 (MS)

22-Brom-21-phenyl-2,5-dithia[6.0.0](1,4)benzo(1,8)anthraceno(1,4)benzenophan (**19**) und *28-Brom-27-phenyl-2,11-dithia-[3](1,3)benzo[3](1,4)benzeno(1,8)anthraceno(1,4)benzenophan* (**20**): In einer 2C-VP-Apparatur²³ werden aus zwei Präzisionstropfrichtern Lösung A (1.0 mmol **24** und 1.0 mmol Dithiol bzw. Thioacetamid in 150 ml Ethanol/Toluol 1:1) und B (2.2 mmol Kaliumhydroxid in 150 ml Ethanol) im Verlauf von 8 h simultan zu 1.5 l einer unter Rückfluß siedenden Mischung gleicher Volumina Ethanol und Toluol getropft und noch 1 h weiter erhitzt. Die Lösungsmittel werden i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in Chloroform aufgenommen und an Kieselgel (Toluol) chromatographiert. Umkristallisation aus Isopropylalkohol ergab 0.144 g (24%) **19** mit Schmp. 205–207°C bzw. 0.183 g (27%) **20** mit Schmp. 208–210°C. Die Umsetzung mit Thioacetamid lieferte keine faßbare Verbindung.

19: UV ($CHCl_3$): λ_{max} (ϵ) = 275 (55800), 407 (12400), 426 nm (12400). – 1H -NMR ($CDCl_3/TMS_{int.}$): $\delta = 2.81$ (s, 4H, $-S-CH_2-CH_2-S-$), 3.68 (s, 4H, $-S-CH_2-Ar$), 5.24 (m, 2 Phenylen-*H*), 6.31–7.60 (m, 15 Phenylen- und Anthracen-*H*), 8.63 (dd, $J = 9.0$ und 1.3 Hz, 2 Anthracen-*H*: 4,5).

$C_{36}H_{27}BrS_2$ (603.7) Ber. C 71.63 H 4.51 Gef. C 71.22 H 4.27 Molmasse 602 (MS)

20: UV ($CHCl_3$): λ_{max} (ϵ) = 274 (63100), 396 (13400), 416 nm (12900). – 1H -NMR ($CDCl_3/TMS_{int.}$): $\delta = 3.56$ (s, 4H, $-S-CH_2-Ar$), 3.87 (s, 4H, $-S-CH_2-Ar$), 6.06 (m, 2 Phenylen-*H*), 6.31–7.64 (m, 11 Phenylen- und Anthracen-*H*), 6.78, 6.55 (q, $J_{AB} = 8.5$ Hz, 8 Phenylen-*H*), 8.73 (dd, $J = 9.0$ und 1.4 Hz, 2 Anthracen-*H*: 4,5).

$C_{42}H_{31}BrS_2$ (679.8) Ber. C 74.21 H 4.60 Gef. C 73.89 H 4.42 Molmasse 678 (MS)

[2.0.0](1,4)Benzeno(1,8)anthraceno(1,4)benzenophan (**4**): Eine Lösung von 30.0 mg (0.078 mmol) **3** in 20 ml Ethanol wird mit 400.0 mg (6.0 mmol) Zinkstaub, 3 Kriställchen Kup-

fersulfat, 2 ml wäßriger 30proz. Natronlauge und 0.2 ml konz. Ammoniak 6 h unter Rückfluß erhitzt. Die Mischung wird mit Dichlormethan extrahiert, i. Vak. zur Trockne gebracht, der Rückstand in 30 ml Isopropylalkohol unter Zusatz von 0.3 ml 35proz. Salzsäure kurz zum Sieden erhitzt und die Lösung nach raschem Abkühlen in 150 ml Wasser gegossen. Es wird mit Dichlormethan extrahiert und der organische Anteil an Kieselgel (Toluol) chromatographiert. Nach Umkristallisation aus Aceton erhält man 18.0 mg (65%) **4** als blaßgelbe Nadeln mit Schmp. 298–299°C.

UV (CHCl₃): λ_{max} (ε) = 262 (67600), 315 (2600), 331 (4800), 348 (7800), 366 (10500), 386 nm (9500). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS_{int.}): δ = 3.30 (s, 4H, –CH₂CH₂–), 5.66 (s, 1 Anthracen-H: 9), 7.05, 6.94 (q, J_{AB} = 8.4 Hz, 8 Phenylen-H), 7.41–7.56 (m, 4 Anthracen-H: 2,3,6,7), 7.94 (mc, 2 Anthracen-H: 4,5), 8.31 (s, 1 Anthracen-H: 10).

C₂₈H₂₀ (356.5) Ber. C 94.34 H 5.66 Gef. C 94.05 H 5.68 Molmasse 356 (MS)

18-Methyl[2.0.0](1,4)benzeno(1,8)anthraceno(1,4)benzenophan (5): Eine Lösung von 38.0 mg (0.1 mmol) **3** in 10 ml Benzol wird mit 10 ml einer 0.1M Methylolithium-Lösung versetzt und 4 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Hydrolyse mit wäßriger NH₄Cl-Lösung und Extraktion mit Dichlormethan wird der i. Vak. zur Trockne gebrachte Rückstand in 20 ml Ethanol mit 2.5 ml 30proz. Natronlauge, 0.5 ml konz. Ammoniak, 0.250 g (4 mmol) Zinkstaub und 1 Kriställchen Kupfersulfat 6 h unter Rückfluß erhitzt. Die Mischung wird gründlich mit Dichlormethan extrahiert, die organische Phase nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. in 20 ml Isopropylalkohol mit 0.3 ml konz. Salzsäure rasch zum Sieden erhitzt und nach raschem Abkühlen im Zweiphasensystem Dichlormethan/wäßr. NaHCO₃-Lösung verteilt. Die organische Phase ergibt nach Chromatographie an Kieselgel (Toluol) und Umkristallisation aus Aceton 8.0 mg (22%) blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 278.5–279.5°C.

UV (CHCl₃): λ_{max} (ε) = 265 (51300), 324 (1700), 340 (3000), 357 (5600), 376 (8300), 397 nm (7600). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS_{int.}): δ = 3.04 (s²⁵), 3H, –CH₃), 3.25 (s, 4H, –CH₂CH₂–), 5.67 (s, 1 Anthracen-H: 9), 6.98, 6.89 (q, J_{AB} = 8.4 Hz, 8 Phenylen-H), 7.27–7.56 (m, 4 Anthracen-H: 2,3,6,7), 8.17 (mc, 2 Anthracen-H: 4,5).

C₂₉H₂₂ (370.5) Ber. C 94.01 H 5.99 Gef. C 93.84 H 6.05 Molmasse 370 (MS)

Literatur

- ¹ R. L. Clough und J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **43**, 1328 (1978), und dort angegebene Zitate.
- ² F. Vögtle und R. Wingen, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1459.
- ³ S. Berger und A. Rieker, *Tetrahedron* **28**, 3123 (1972).
- ⁴ Entsprechende Korrelationen am *o*-Terphenyl-System: J. Grütze und F. Vögtle, *Chem. Ber.* **110**, 1978 (1977).
- ⁵ G. H. Posner, *Org. React.* **22**, 253 (1975).
- ⁶ Unsubstituierte Phenylanthrachinone und -anthracene: H. O. House, D. G. Koepsell und W. J. Campbell, *J. Org. Chem.* **37**, 1003 (1972); H. O. House, D. G. Koepsell und W. Jaeger, ebenda **38**, 1167 (1973).
- ⁷ E. Hammerschmidt, W. Bieber und F. Vögtle, *Chem. Ber.* **111**, 2445 (1978).
- ⁸ L. Rossa und F. Vögtle, *Angew. Chem.* **91**, 534 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 514 (1979).
- ⁹ Direkte NBS-Bromierung von **22** führt zu Gemischen kernbromierter Benzylbromide.
- ¹⁰ D. J. Cram, C. K. Dalton und G. R. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1088 (1963).
- ¹¹ W. Bieber und F. Vögtle, *Angew. Chem.* **89**, 199 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 175 (1977).
- ¹² N. Jacobson und V. Boekelheide, *Angew. Chem.* **90**, 49 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 46 (1978).

- 13) Über „decentralisation of steric strain“ vgl.: *R. L. Avoyan, A. I. Kitaigorodsky und Y. T. Struchkoy*, *J. Struct. Chem.* **4**, 581 (1963).
- 14) ^{14a)} *H. H. Jaffé und O. Chalvet*, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1561 (1963). – ^{14b)} *H. O. House, R. W. Magin und H. W. Thompson*, *J. Org. Chem.* **28**, 2403 (1963).
- 15) Möglicherweise führt die Reduktion zur Ringöffnung. Man vgl. hierzu auch *G. Kaupp, E. Teufel und H. Hopf*, *Angew. Chem.* **91**, 232 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 215 (1979).
- 16) *E. Clar*, *J. Chem. Phys.* **17**, 741 (1949).
- 17) *S. C. Dickerman, D. deSouza und P. Wolf*, *J. Org. Chem.* **30**, 1981 (1965).
- 18) *D. Peters*, *J. Chem. Soc.* **1957**, 646.
- 19) *R. N. Jones*, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 2127 (1945).
- 20) *H. Gilman und J. W. Morton jr.*, *Org. React.* **8**, 286 (1954).
- 21) *H. Gilman und F. Schulze*, *J. Am. Chem. Soc.* **47**, 2002 (1925).
- 22) Umkristallisiert; vgl. *F. Vögtle und E. Weber*, *Chem.-Ztg.* **97**, 285 (1973).
- 23) *F. Vögtle*, *Chem.-Ztg.* **96**, 396 (1972).
- 24) *E. Clar und C. C. Mackay*, *Tetrahedron* **28**, 5049 (1972).
- 25) Schwach aufgespalten (<1 Hz) durch Kopplung mit Anthracen-*H* (9)²⁴).

[162/79]