

## Intraanular phenyl-substituierte Phane – Synthese und dynamische Stereochemie

Klaus Böckmann und Fritz Vögtle •

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

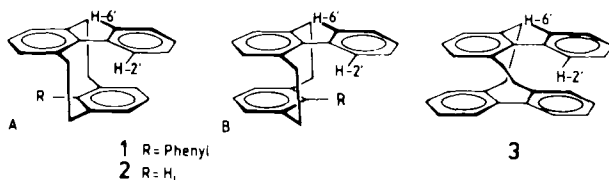
Eingegangen am 23. Juli 1980

Synthese und Eigenschaften intraanular phenyl-substituierter [n.m]Phane verschiedener Ringgrößen werden beschrieben, ebenso neuartige Biphenylophane **3**, **38** – **43** mit „pseudo-*syn/anti*“-Struktur. Energiebarrieren für die gehinderte Rotation der intraanularen Phenylsubstituenten werden D-NMR-spektroskopisch bestimmt. *syn/anti*-Konformere der [3.3]-, [4.4]-, [6.3]- und [6.6]Metacyclophane werden nachgewiesen. Eine verbesserte Methode zur Darstellung mediocyclischer Bis-disulfide wird beschrieben. Die Pyrolyse von (2-Biphenyl)methylsulfonen führt zu Fluorenen; aus dem Thiosulfonsäure-S-ester **44** ist durch Pyrolyse Bibenzyl und Dibenzylsulfid erhältlich.

### Intraanularly Phenyl-substituted Phanenes – Synthesis and Dynamic Stereochemistry

The synthesis and properties of [n.m]phanes of different ring size, substituted intraanularly by phenyl groups, and of new biphenylophanes **3**, **38** – **43** with „pseudo-*syn/anti*“-structure are described. Barriers for the hindered rotation of intraanular phenyl substituents have been determined by D-NMR spectroscopy. *syn/anti* conformers of [3.3]-, [4.4]-, [6.3]- and [6.6]metacyclophanes are found. A better method for the preparation of mediocyclic bis-disulfides is reported. The pyrolysis of (2-biphenyl)methyl sulfones leads to fluorenes; pyrolysis of the thiosulfonic S-ester **44** yields bibenzyl and dibenzyl sulfide.

In das Innere von Ringverbindungen hineinragende *Phenyl*-Gruppen sind aus mehreren Gründen attraktiver als andere Substituenten<sup>1)</sup>: Neben der Möglichkeit, elektronische Effekte in neuem Zusammenhang zu studieren, hat man die Chance, Benzolringe übereinander zu schichten, ohne sie wie bei den bisher bekannten Phanen mehrfach verbrücken zu müssen<sup>2)</sup>:

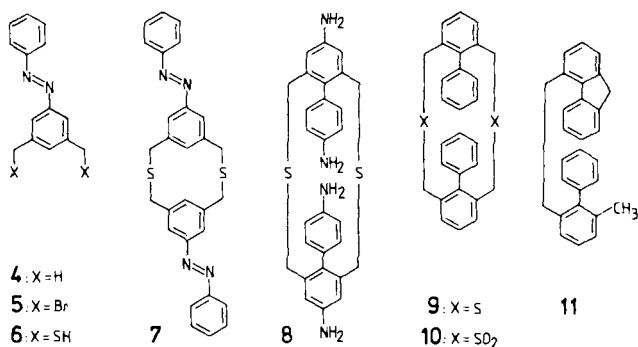


Die Synthese der neuen Phane **1** – **3** und ihre Konformationsanalyse waren dementsprechend Ziele dieser Arbeit.

Chem. Ber. 114 (1981)

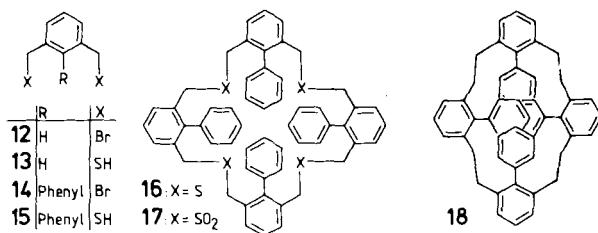
## 1. Synthesen

**8,16-Diphenyl[2.2]metacyclophan (1):** Zur Darstellung des als Zwischenstufe eingeplanten Disulfons **10** gingen wir von der über **5** und **6** erhaltenen Bis-diazoverbindung **7** aus, die durch Benzidin-Umlagerung<sup>3)</sup> das doppelt verbrückte Benzidin **8** lieferte. Deswegen Desaminierung führte zu einem Produkt, das mangels Vergleichsverbindung – eine direkte Synthese von **9** durch Cyclisierung aus den entsprechenden Dithiolen und Dibromiden war früher mißglückt<sup>4)</sup> und lieferte das Dimere **16** (s. u.) – in seiner wahrscheinlichen Struktur **9** zunächst schwierig zu bestätigen war (s. u.). Das aus dem Desaminierungsprodukt erhaltene Disulfon mit der Zusammensetzung **10** ergab nicht den gewünschten Kohlenwasserstoff **1**. Vielmehr fiel in geringen Mengen eine Substanz an, die zwar die richtige Molekülmasse hatte, deren <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum mit der Struktur aber nicht im Einklang war, sondern mit der einer isomeren Fluorenverbindung **11** (s. u.).

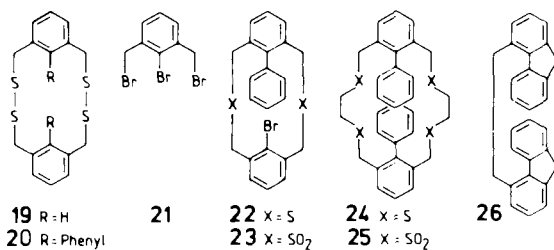


**Tetraphenyl[2.2.2]metacyclophan (18):** Der zu **1** dimere Kohlenwasserstoff **18** konnte dagegen aus dem Sulfon **17** leicht durch Pyrolyse bei 600°C/10<sup>-6</sup> Torr in 48% Ausbeute erhalten werden. Letzteres wurde aus dem Tetrasulfid **16** hergestellt, das bei der Verdünnungsprinzip-Cyclisierung des Bromids **14** und Thiols **15** in 33% Ausbeute anfällt.

Die relativ hohe Ausbeute von 48% trotz der mindestens vier Rekombinationsschritte zur Bildung von **18** ist bemerkenswert; Nebenprodukte wurden nicht isoliert. Die bei einigen Pyrolysen auftretende Fluorenbildung (s. u.) muß damit als Nebenreaktion angesehen werden, die erst dann merklich in Erscheinung tritt, wenn ein Reaktionspartner, z. B. aus räumlichen Gründen, unerreichbar ist.



Um die vielstufige Darstellung von **9** über die Benzin-Umlagerung zu umgehen, versuchten wir auch eine Synthese durch Ringverengung aus dem entsprechenden 14gliedrigen Bis-disulfid **20**. Da die cyclisierende Oxidation des Dithiols **15** zunächst nur geringe Ausbeuten an **20** ergab, wurde die Cyclisierung zu Bis-disulfiden am Beispiel des einfachen 1,3-Benzolbis(methanthiols) (**13**) durch Umsetzung mit Iod allgemein optimiert. Solche Reaktionen waren an verschiedenen substituierten Dithiolen mit *N*-Bromsuccinimid und Iod mit wechselndem Erfolg versucht worden<sup>5)</sup>. Die Cyclisierung wird am günstigsten so durchgeführt, daß in einer Verdünnungsapparatur<sup>6)</sup> eine Lösung des Dithiols und eine äquimolare Iodlösung synchron zum vorgelegten Lösungsmittelvolumen getropft werden. In Ethanol/Pyridin wurden schließlich bei 40°C innerhalb von 8 h bis zu 85% des Bis-disulfids **19** erhalten. Auf diese Weise war auch das 2,6-Biphenylbis(methanthiol) (**15**) mit 51% Ausbeute in das entsprechende Bis-disulfid **20** zu überführen, und zwar sowohl in Ethanol mit Iod/KOH als auch in Dichlormethan mit Iod/Pyridin. Der Verlauf der Reaktion kann leicht beobachtet werden, da das zugetropfte Iod spontan und äquimolar unter Entfärbung verbraucht wird. Durch Desulfurisierung mit Hilfe von Tris(diethylamino)phosphan<sup>7)</sup> konnte zwar aus **19** das entsprechende intraanular unsubstituierte 2,11-Dithia[3.3]metacyclophan erhalten werden, jedoch führte die Desulfurisierung von **20** mit dieser Methode zu Substanzgemischen, aus denen keine kristalline Verbindung isoliert werden konnte.

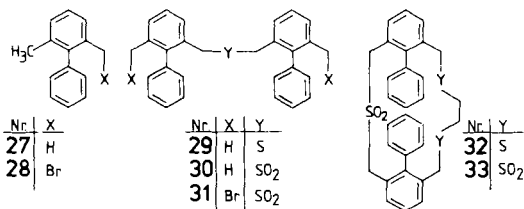


Das mit Brom und Phenyl als intraanularen funktionellen Gruppen versehene [3.3]Metacyclophan **22** wurde durch Verdünnungsprinzip-Cyclisierung ausgehend von **21** und **15** synthetisiert und das Sulfon **23** pyrolysiert. Das intraanulare Brom sollte später durch Phenyl ersetzt werden. Jedoch gelang die Pyrolyse – vermutlich aus Gründen der sterischen Überhäufung – nicht.

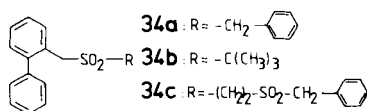
Eine weitere Möglichkeit der Darstellung von **1** sollte die Pyrolyse des aus dem Tetrasulfid **24** dargestellten Tetrasulfons **25** bieten: Sie führte jedoch mit 10 · 20% Ausbeute zu der Bis-fluoren-Verbindung **26** als einzig nachweisbarem Produkt.

Eine bessere Chance, zu **1** zu gelangen, bot das auf der einen Seite schon kurz verbrückte Metacyclophan **32**, das aus dem Bis(brommethyl)sulfon **31** (Synthese: **27** → **28** → **29** → **30** → **31**) durch Verdünnungsprinzip-Cyclisierung mit 1,2-Ethandithiol dargestellt wurde. Nach Oxidation zum Trisulfon **33** ergab die Pyrolyse jedoch wiederum fluoren-haltige Produkte wie **11** und **26**, die chromatographisch getrennt wurden. Daß bei der Pyrolyse des Sulfons **10** Verbindung **11** isoliert wird, kann als Strukturhinweis für **9** gelten.

Die Bildung von Methylgruppen wie in **11** ist als Ausweichreaktion bei sterischer Überbeanspruchung schon einige Male beschrieben worden<sup>8)</sup>; die Fluorenbildung wurde hier offenbar erstmals beobachtet.



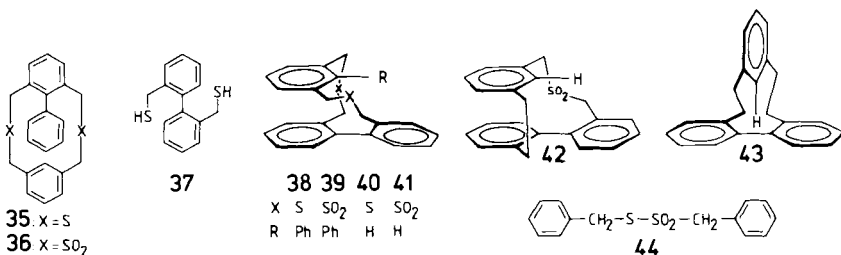
Zur allgemeineren Untersuchung der Fluorenbildung aus Sulfonen führten wir Pyrolysen folgender nichtcyclischer Sulfone durch:



Bei der Pyrolyse von **34a** sollte die Rekombination der Kohlenwasserstoff-Bruchstücke konkurrierend in Erscheinung treten, bei der von **34b** könnte durch das große Angebot an benachbarten H-Atomen auch 2-Methylbiphenyl gebildet werden, und der thermische Zerfall von **34c** sollte zu einem Biphenyl-Radikal führen, das mit hoher Ausbeute Fluoren bilden könnte. Tatsächlich wurde aber bei den Pyrolysen aller drei Ausgangsverbindungen ausschließlich Fluoren als Reaktionsprodukt erhalten. Besonders glatt verlief die Pyrolyse von **34b**; das gebildete Fluoren kristallisierte bereits während der Reaktion aus.

Auffällig ist, daß bei der Pyrolyse von **34a** keine Ethanobrücke ausgebildet wird, wie es bei Phanen üblich ist. Dies deutet darauf hin, daß im letzteren Fall der Zusammenhalt der Bruchstücke über den noch intakten Teil des ehemaligen Ringes eine wichtige Voraussetzung für die Rekombination darstellt. Für die oft durchgeführte Abspaltung zweier SO<sub>2</sub>-Gruppen aus einem Molekül bedeutet dies weiterhin, daß der postulierte Zweistufenmechanismus<sup>8)</sup> weiter gestützt wird.

8-Phenyl[2.2]metacyclophan (**2**) kristallisiert während der Pyrolyse des Disulfons **36** bei 600 °C/10<sup>-6</sup> Torr aus. Letzteres wurde aus dem Sulfid **35**<sup>4)</sup> durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Oxidation erhalten.



**Biphenylophane mit „pseudo-syn/anti“-Struktur**

Eine Verklammerung zweier Biphenyl-Einheiten ist über verschiedene Brückenarrangierungen erzielt worden<sup>9)</sup>, bisher unbekannt war die Verklammerungsart von **3**; eine

Brücke deutet hier eine *syn*-Konformation an, während die andere *anti* angeordnet ist (s. u.). Die Synthese erfolgte ausgehend von den Dibromiden **14** bzw. **12** und dem Dithiol **37**. Die Sulfide **38**, **40** wurden zu den Sulfonen **39**, **41** umgesetzt und diese pyrolysiert, wobei die Kohlenwasserstoffe **3** und **43** entstanden. Als charakteristisches Zwischenprodukt<sup>9a)</sup> der Pyrolyse von **41** konnte das Monosulfon **42** isoliert werden.

Als weitere Methode, die zur Ringverengung um 4 Einheiten geeignet sein könnte, untersuchten wir die Pyrolyse von Thiosulfonsäure-S-estern, zunächst an einfachen offenkettigen Modellverbindungen wie **44**<sup>10)</sup>.

Als Produkte der Pyrolyse bei 400°C/0.1 Torr konnten Bibenzyl (35%), Dibenzylsulfid (15%) und Phenylmethanthiol (2%) nachgewiesen werden. Die Methode wurde wegen dieser Uneinheitlichkeit der Produkte nicht auf cyclische Verbindungen übertragen.

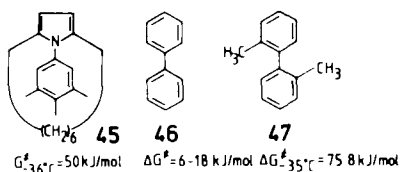
## 2. Dynamische Stereochemie

### a) 8-Phenyl[2.2]metacyclophan (**2**)

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **2** lassen sich mehrere Besonderheiten erkennen: Die Lage der H<sub>i</sub>-Absorption, die bei der höchsten bisher für Metacyclophane gemessenen Feldstärke liegt ( $\delta = 3.57$ ). Den bisherigen Rekord hielt das 8-Methyl[2.2]metacyclophan mit  $\delta = 3.72$ <sup>11)</sup>. Die hohe Abschirmung von H<sub>i</sub> kann damit erklärt werden, daß H<sub>i</sub> in der vorliegenden fixierten *anti*-Konformation (**2A**) durch den großen intranularen Phenylrest näher an den gegenüberliegenden Benzolring herangedrückt wird.

Ungewöhnlich ist auch die stark verbreiterte Absorption zweier aromatischer Protonen bei  $\delta = 5.9$ , die zu einer Untersuchung der Temperaturabhängigkeit herausforderte. Beim Erwärmen der NMR-Probe wird das Signal zunehmend schärfer, beim Abkühlen auf 0°C dagegen erreicht man eine Koaleszenz; weiteres Abkühlen führt zur Aufspaltung in zwei scharfe Absorptionen bei  $\delta = 6.55$  und 5.29, deren Linienmuster dem von **32** und **33A** (s. u.) ähnelt. Der Vergleich mit diesen beiden Phanen läßt den Schluß zu, daß hier die Absorptionen von 2'-H (5.29) und 6'-H (6.55) beobachtet werden<sup>12)</sup>. Deren Temperaturabhängigkeit kann mit der Rotation des intraanularen Phenylkerns um die Biphenylachse erklärt werden. Sie läßt sich bei tiefer Temperatur einfrieren und dürfte nach Kalottenmodell-Betrachtungen sowohl durch den 2'-H gegenüberliegenden Aromaten als auch durch die zweifache *ortho*-Substitution der Biphenyl-Einheiten bewirkt werden. Mit  $T_c = 273$  K,  $\Delta\nu = 116$  Hz und  $J \approx 10$  Hz<sup>13)</sup> ergibt sich für die Rotationsbarriere um die Biphenylbindung in **2** ein  $\Delta G_c^\ddagger$ -Wert von ca. 54 kJ/mol ( $\approx 12$  kcal/mol). Die weitgehende Temperaturunabhängigkeit der H<sub>i</sub>- und der Ethanobrücken-Absorptionen spricht dafür, daß es sich – von der Phenylrotation abgesehen – bei **2** um ein konformativ starres Molekül handelt.

Die Rotationsbarriere von **2** liegt zwischen denen von **46**<sup>14)</sup> und **47**<sup>15)</sup>. Dies scheint verständlich, denn die Ringspannung dürfte eine Winkelaufweitung verursachen, die die Phenylrotation er-



leichtert. Bemerkenswert ist die Übereinstimmung der Barrieren von **2** und **45**<sup>16,17)</sup> trotz des Unterschieds der Bindungswinkel am Pyrrolring.

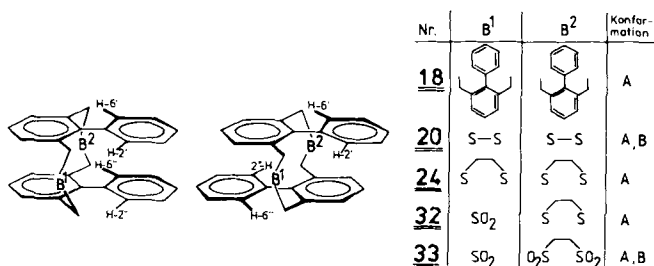
### b) 9-Phenyl-2,11-dithia[3.3]metacyclophan-2,2,11,11-tetroxid (**36**)

Auch bei **36** – nicht aber bei **35** – findet man neben dem Signal von H<sub>i</sub> ( $\delta = 5.9$ ) zwei weitere hochfeldverschobene Aromatenabsorptionen (6.10 und 6.70). Temperaturerhöhung auf 150 °C führt zu deutlicher Signalverbreiterung; bei 167 °C wird die Koaleszenztemperatur erreicht.

Die Interpretation erfolgt in Analogie zu **2**: **36** liegt als *anti*-Konformer vor; der intraanulare Phenylring ist bei Raumtemperatur in einer aus der Molekülebene herausgedrehten Position fixiert. Die Rotationsbarriere liegt mit 91.3 kJ/mol ( $\Delta v = 54$  Hz;  $J \approx 10$  Hz) erheblich höher als bei **2**.

### c) Tetraphenyl[2.2.2.2]metacyclophan (**18**)

Aus der Temperaturabhängigkeit der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **18** läßt sich entnehmen, daß die Beweglichkeit der Ethanobrücken bei Raumtemperatur eingeschränkt sein muß. Drei Gruppen aromatischer Protonen sind hochfeldverschoben ( $\delta = 5.33, 5.60, 6.40$ ). Tieftemperaturmessungen ergeben für diese Gruppen ein Linienmuster, wie es auch für **2** beobachtet wurde; sie können dementsprechend als 2',2''- und 6',6''-Protonen zugeordnet werden. Schon bei Erwärmen auf 45 °C tritt Koaleszenz aller hochfeldverschobenen Signale ein. Die Breite dieser Absorption, die nun bis etwa 60 °C immer geringer wird, nimmt dann wieder zu, bis bei 120 °C eine weitere Koaleszenz erreicht wird. Gleichzeitig findet man nun für die Ethanobrücken ein scharfes Singulett, womit naheliegt, daß von dieser Temperatur an die intraanularen Phenylsubstituenten das Ringinnere passieren können.



### d) Bis-disulfid **20**

Während bei der Umsetzung von **15** mit Iod nur das *anti*-Isomere **20A** entsteht, isolierten wir bei der Umsetzung mit KOH/I<sub>2</sub> ein Gemisch zweier Isomere im Verhältnis 4:1, die wir aufgrund der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren als **20A** (*anti*) und **20B** (*syn*) zuordnen. Für **20A** findet man eine Hochfeldverschiebung der beiden *ortho*-ständigen Protonen 2'-H und 2''-H, wie sie besonders auch in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **32** und **33A** (s. u.) auftritt, wodurch auf die *anti*-Konformation geschlossen werden kann.

Die Benzylgruppen beider Isomere **20A, B** absorbieren als Singulett, was auf eine kaum gehinderte Flexibilität hinweist. Beim Abkühlen von **20A** auf -20 °C erfährt das benzyliche Signal ei-

ne Aufspaltung in ein Singulett und ein AB-System. Dies kann so gedeutet werden, daß bei dieser Temperatur verschiedene Unterkonformationen nebeneinander existieren, die aus transversalen und longitudinalen Isomerisierungsvorgängen<sup>18)</sup> resultieren könnten [ $T_c = 257$  K;  $\Delta v_{AB} = 17.4$  Hz,  $J_{AB} \approx 15$  Hz]. Welcher Vorgang im einzelnen dabei eine Rolle spielt, bleibt noch unklar.

#### e) 12,24-Diphenyltrithia[6.6]metacyclophan (24)

Die hochfeldverschobenen Signale von 2'-H und 2''-H ( $\delta = 6.25$ ) weisen auf das Vorliegen der *anti*-Konformation **24A** hin. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist temperaturabhängig; es besteht eine gewisse Analogie zu dem von **20A**: Die benzyliischen Protonen absorbieren in Form zweier Singulett, die bei Temperaturerhöhung zunehmend schärfer werden. Bei Abkühlen auf 0°C zeigen sowohl diese Signale als auch die der Ethanobrücken eine starke koaleszenzartige Verbreiterung, die bei weiterer Temperaturerniedrigung wieder verschwindet. Die Benzylprotonen erscheinen nun als Singulett und AB-System [ $T_c = 273$  K,  $\Delta v_{AB} = 15.5$  Hz,  $J_{AB} =$  Hz].

Die 2'-H- und 2''-H-Signale wandern beim Durchlaufen des Temperaturbereiches von  $\delta = 6.83$  (90°C, CHCl<sub>2</sub>CHCl<sub>2</sub>) nach  $\delta = 5.55$  (-90°C, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), was nicht als Indiz für eine *syn/anti*-Umwandlung gelten kann. Für das Verhalten von **24** können die bei **20A** erörterten Vorgänge verantwortlich gemacht werden.

#### f) Diphenyltrithia[6.3]metacyclophane **32**, **33**

Bei **32** ( $\delta = 5.00$ ) und bei **33A** ( $\delta = 5.24$ ) beobachtet man stark hochfeldverschobene Aromatensignale, die sich dadurch erklären lassen, daß beide Verbindungen als *anti*-Isomere vorliegen, während **33B** ein *syn*-Konformerer ist. Nur in den beiden erstgenannten Verbindungen gelangen so die an den – aus der Cyclophanebene herausgedrehten – Phenylresten befindlichen 2'- und 2''-Protonen in den Anisotropiebereich der benachbarten Aromaten und werden dadurch stark abgeschirmt. Im Gegensatz zum isomeren Paar **22A**, **B**, bei dessen *anti*-Konformeren der intraannuläre Phenylring parallel an das Cyclophangerüst herangedrückt wird, ist bei **32** und **33A** eine merkliche Verdrillung möglich und stabil. Für das *syn*-Konformere **33B** dagegen kann man annehmen, daß sich hier die frei drehbaren Phenylringe in annähernd parallelen Ebenen anordnen; mit einer größeren Abschirmung einzelner Protonen ist also nicht zu rechnen.

Das für alle drei Verbindungen ähnliche Signal bei  $\delta = 6.8$  kann den 6'- und 6''-Protonen zugeordnet werden. Die Rotationsfreiheit der CH<sub>2</sub>-Gruppen in der Ethanobrücke scheint bei den *anti*-Konformeren **32** und **33A** ungehindert, während sie bei **33B** offenbar stark beeinträchtigt ist. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **32** ist bis 130°C temperaturunabhängig; die Rotationsbarriere der Biphenyl-Einfachbindung ist daher auf mehr als 80 kJ/mol (19 kcal/mol) zu veranschlagen.

Zusammenfassend kann aus den Konformationsuntersuchungen von **18**, **20A**, **B**, **24**, **32** und **33A**, **B** geschlossen werden, daß mehr als zwölfgliedrige Metacyclophane bevorzugt als *anti*-Konformere vorliegen. Bei diesen Ringen können vom *syn/anti*-Umklappvorgang weitgehend unabhängige Konformationsumwandlungen mit hohen Energiebarrieren auftreten.

#### g) Biphenylophane mit „pseudo-*syn/anti*“-Struktur

In diesen Molekülen liegen Anordnungen vor, bei denen eine Brücke eine *syn*-, die zweite eine *anti*-Konformation aufweist.

Ein Umklappvorgang im Sinne einer Racemisierung der beiden chiralen Verbindungen durch Verdrillung des Biphenylgerüsts kann als ausgeschlossen betrachtet werden<sup>19</sup>: Eine mögliche Isomerisierung kann nur so erfolgen, daß der Substituent R durch das Ringinnere gelangt. Dies ist aber für den großen Phenylsubstituenten nicht möglich.

Die Hochfeldverschiebung von  $H_i$  ( $\delta = 6.35$ ) im Spektrum von **40** zeigt, daß der *m*-Phenylenring in annähernd paralleler Ebene über der Biphenyl-Einheit liegt; man kann also **40** als ein pseudo-Dithia[3.3]metabenzonaphan auffassen. Unter der Voraussetzung, daß ein *syn/anti*-Umklappvorgang nicht stattfindet, sind streng genommen alle vier benzyliischen  $CH_2$ -Gruppen verschieden. Sowohl die beiden am Biphenyl-Gerüst befindlichen als auch die am Phenylrest gebundenen Gruppen sollten aber recht ähnlich sein.

Man findet für **40** nur zwei AB-Systeme, die bemerkenswerterweise bis wenigstens  $150^\circ C$  temperaturunabhängig sind. Ein Durchtritt des intraanularen Wasserstoffatoms durch das Ringinnere, der an einer Koaleszenz der beiden benachbarten  $CH_2$ -Gruppen erkennbar gewesen wäre, wird nicht beobachtet. Eine Chiralität von **40** liegt daher nahe<sup>20</sup>.

Die Chiralität von **38** kommt durch die  $CH_2$ -Absorptionen in Form von wenigstens drei AB-Systemen zum Ausdruck. Bemerkenswert ist wieder die extreme Hochfeldverschiebung von  $2'$ -H ( $\delta = 5.07$ ), welche die Verdrillung des intraanularen Phenylrings deutlich macht. Die beiden Biphenylprotonen 17-H und 20-H absorbieren tieffeldverschoben bei  $\delta = 7.8$  und  $8.05$ . Temperaturerhöhung auf  $146^\circ C$  führt zu einer Unschärfe der  $2'$ -H und  $2''$ -H-Signale, wie sie für **2** bei  $-27^\circ C$  beobachtet wird. Die Koaleszenztemperatur von **38** konnte gerätebedingt nicht erreicht werden, sie kann jedoch im Vergleich mit **2** und **3** auf  $175 \pm 5^\circ C$  abgeschätzt werden. Damit ergibt sich für die Rotationsbarriere als grobe Näherung  $\Delta G_c^\ddagger = 90$  kJ/mol.

Im bis  $150^\circ C$  temperaturunabhängigen  $^1H$ -NMR-Spektrum von **42** ist  $H_i$  wie in **40** hochfeldverschoben; die drei Benzolringe sind also wieder annähernd parallel. In **43** dagegen ist  $H_i$  von den übrigen Aromaten-Absorptionen verdeckt; mit der Ausbildung der zweiten Ethanobrücke dürfte also eine Auffaltung verbunden sein, so daß der Phenylring annähernd senkrecht zur Biphenylachse stehen dürfte (vgl. Formelzeichnung **43**). Die Symmetrie von **43** ist auch an dem Singulett für alle  $CH_2$ -Absorptionen erkennbar.

Beim Übergang von **39** zu **3** ist eine solche Auffaltung nicht möglich; die beiden Biphenylringe bleiben annähernd parallel angeordnet. Die Ethanobrücken absorbieren als ABCD-System. Die bei Raumtemperatur kaum auszumachende Verbreiterung bei  $\delta = 5.54$  erwies sich bei der Hoch- und Tieffeldtemperaturuntersuchung als Beginn der Koaleszenz von  $2'$ -H und  $6'$ -H ( $30^\circ C$ ), wobei  $6'$ -H bei tiefer Temperatur unter den übrigen aromatischen Signalen verdeckt ist. Aus dem gemeinsamen Signal von  $2'$ -H und  $6'$ -H bei  $145^\circ C$  und der  $2'$ -H-Absorption bei  $-90^\circ C$  kann  $\Delta\nu$  bestimmt werden (180 Hz). Daraus folgt für die Rotationsbarriere  $\Delta G_c^\ddagger = 59$  kJ/mol.

Beim Vergleich der ermittelten Rotationsschwellen ergibt sich folgendes Bild: Da in **2** und **3** die Phenylringe wesentlich dichter gepackt sind als in **32** und **38**, sollte die Rotation des drehbaren Phenylrings in den beiden ersten Verbindungen wesentlich stärker durch den benachbarten Phenylring gestört sein. In Wirklichkeit haben aber gerade die beiden ersten Verbindungen erheblich geringere Rotationsbarrieren als **32** und **38**. Hieraus kann gefolgert werden, daß nicht die Phenyl-Phenyl-Wechselwirkung, sondern die Form der *ortho*-ständigen Brücken auf die Rotationsbarrieren den wesentlichen Ein-



fluß ausübt. Die Phenyl-Phenyl-Nachbarschaft macht diese Rotation zwar sichtbar, ihr energetischer Beitrag scheint jedoch gering. Dementsprechend korrelieren die ermittelten Werte gut mit denen ähnlicher Verbindungen in der *ortho*-substituierten Biphenyl-Reihe<sup>21)</sup>.

### Experimenteller Teil

*3,5-Dimethylazobenzol*<sup>22)</sup> (**4**), *verbesserte Synthese*: 55.0 g (0.51 mol) Nitrosobenzol und 60.5 g (0.5 mol) sym. Xylidin werden in 750 ml Eisessig/500 ml Ethanol 4–6 h auf 50°C erwärmt. Danach wird die Lösung i. Vak. weitgehend eingedampft und der Rückstand unter Eiskühlung mit Ether und Natriumcarbonat-Lösung versetzt. Die Etherphase wird abgetrennt und die alkalische, wäßrige Phase noch dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das zurückbleibende, dunkle Öl wird an einer Kieselgelsäule mit CCl<sub>4</sub> als Laufmittel gereinigt. Die flüssige Azoverbindung [150 g (72% Ausb.)] kann aufgrund ihrer intensiv roten Farbe leicht von den Nebenprodukten abgetrennt werden.

Die Darstellung von *2,6-Dimethylbiphenyl*<sup>4, 23)</sup> (**27**), *2,2'-Dimethylbiphenyl*<sup>24, 25)</sup> und *2-Methylbiphenyl*<sup>26)</sup> erfolgte in Anlehnung an die Literaturvorschriften.

*Darstellung von 30 via 28, 29*: 26.2 g (0.1 mol) 2-Brommethyl-6-methylbiphenyl (**28**; s. u.) werden mit 3.70 g (0.049 mol) Thioacetamid und 5.80 g (0.104 mol) Kaliumhydroxid in 400 ml Ethanol/100 ml Benzol 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtrieren und Eindampfen i. Vak. wird an einer Kieselgelsäule mit CCl<sub>4</sub> gereinigt. Ausb. an **29**: 18.8 g (95%), Öl. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS<sub>int.</sub>): δ = 2.00 (6H), 3.30 (4H), 6.8–7.6 (16H).

**29** wurde nicht weiter gereinigt und als Rohprodukt in 300 ml Eisessig mit 60 ml 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 4 h bei 60°C zum Sulfoxid **30** oxidiert. Man neutralisiert unter Eiskühlung, extrahiert mit Dichlormethan, wäscht die organische Phase mehrmals mit Wasser, trocknet und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Danach wird über eine Kieselgelsäule mit CCl<sub>4</sub> chromatographiert. Bezeichnung, Ausb. und physikalische Daten von **30** siehe Tab. 3. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS<sub>int.</sub>): δ = 2.0 (6H), 3.8 (4H), 6.7–7.7 (16H).

Tab. 1. Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der NBS-Bromierung

Verb.	Solvens	Reaktionsdauer [h]	Ausb. [%]
<b>5</b>	Benzol <sup>a)</sup>	72	37
<b>12</b> <sup>27)</sup>	Ameisensäure-methylester	1	65
<b>14</b> <sup>4)</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	6	65
<b>21</b> <sup>28)</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	4	60
<b>28</b>	Ameisensäure-methylester	2	46 <sup>b)</sup>
<b>31</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3	72
2-(Brommethyl)-biphenyl <sup>29)</sup>	CCl <sub>4</sub>	3	85
2,2'-Bis(brommethyl)-biphenyl <sup>30)</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	8	63

<sup>a)</sup> 0.15 mol Substrat pro l Benzol. – <sup>b)</sup> Zur Aufarbeitung von **28**: Die Lösung wird mehrmals mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. destilliert: Sdp. 117–123°C/0.1 Torr. **28** wurde ohne weitere Reinigung umgesetzt. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS<sub>int.</sub>): δ = 2.00 (3H), 4.20 (2H), 6.8–7.8 (8H).

*NBS-Bromierungen:* Die Darstellung der bis auf **5**, **28** und **31** bekannten Bromide erfolgt durch Umsetzung der methyl-substituierten Aromaten mit NBS unter Belichtung<sup>27)</sup>. Hierbei werden z. T. von den Originalvorschriften abweichende Lösungsmittel verwendet und überwiegend bessere Ausbeuten erzielt; nähere Daten hierzu siehe Tab. 1. Bezeichnungen und physikalische Daten der neuen Dibromide **5** und **31** siehe Tab. 3.

*Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Dithiole*<sup>31)</sup>: Man versetzt 10.0 mmol der Bis(brommethyl)-Verbindung in 20 ml DMSO bei 0°C mit 2.30 g (30.0 mmol) Thioharnstoff und läßt nach Erwärmen auf Raumtemp. 10 h rühren. Danach wird nach Zugabe von 80 ml eiskalter, 10proz. Natronlauge weitere 2 h, und nach Zugabe von 300 ml Wasser 30 min gerührt. Man filtriert und säuert unter Eiskühlung mit verd. Salzsäure vorsichtig an. Die Thiole fallen bis auf **13** und **37** kristallin an und werden nur zu analytischen Zwecken weiter gereinigt. **13** und **37** werden durch Extraktion der sauren Lösung mit Chloroform, Waschen der organischen Phase mit Wasser, Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Chromatographie an einer Kieselgelsäule mit CCl<sub>4</sub> gewonnen.

Nach dieser Vorschrift wurden folgende bekannte Dithiole in den angegebenen Ausbeuten erhalten: *2,6-Biphenylbis(methanthiol)*<sup>4)</sup> (**15**): 95%, Schmp. 65–68°C (Ethanol) (Lit.-Schmp.: 64–66°C). – *2,2'-Biphenylbis(methanthiol)*<sup>20)</sup> (**37**): 80%, Öl. – Bezeichnung, Ausb. und physikalische Daten des neuen Dithiols **6** siehe Tab. 3. – *1,3-Benzolbis(methanthiol)* (**13**) wurde in 85proz. Ausb. nach Lit.<sup>32)</sup> gewonnen.

*Cyclisierungsreaktionen:* Die Cyclisierungen werden unter Verwendung einer Verdünnungsapparatur<sup>6)</sup> durch äquimolares Zutropfen der Komponenten zum siedenden Lösungsmittel innerhalb von 8 h durchgeführt; nach Beendigung des Zutropfens läßt man weitere 2 h unter Rückfluß sieden. Die jeweiligen Reaktionsbedingungen sind in Tab. 2 aufgeführt. Zur Aufarbeitung wird zunächst i. Vak. eingeeengt, in Chloroform aufgenommen und filtriert. Weitere Daten siehe Tab. 2. Bezeichnungen, Ausbeuten und physikalische Daten der bis auf **19**<sup>7b)</sup>, **22A**, **B**<sup>33)</sup> und **35**<sup>4)</sup> neuen Verbindungen siehe Tab. 3.

*Darstellung der offenkettigen Sulfone 34a – c:* 1.24 g (5.0 mmol) 2-(Brommethyl)biphenyl werden in 30 ml Ethanol vorgelegt und das Thiol [**34a**: 0.62 g (5.0 mmol) Phenylmethanthiol; **34b**: 0.45 g (5.0 mmol) 2-Methyl-2-propanthiol; **34c**: 0.24 g (2.5 mmol) 1,2-Ethandithiol] zusammen mit 0.3 g (5.0 mmol) Kaliumhydroxid in 30 ml Ethanol/2 ml Wasser bei Raumtemp. zugetropft. Nach 4 h Rühren dampft man i. Vak. ein, nimmt in Chloroform auf und wäscht mehrmals mit Wasser. Nach dem Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird i. Vak. eingeeengt und über eine Kieselgelsäule mit Petrolether (50–70°C) (**34c**: CCl<sub>4</sub>) chromatographiert. Die ölig anfallenden Sulfide (Ausbeuten bei 80%) werden ohne weitere Reinigung zu den Sulfonen oxidiert:

0.80 g Sulfid in 20 ml Eisessig werden mit 0.80 g 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzt und 15 h bei Raumtemp. sowie 1 h bei 60°C gerührt. Dann gibt man bis zur leichten Trübung Wasser hinzu und läßt auskristallisieren. Bezeichnungen, Ausbeuten und physikalische Daten von **34a – c** siehe Tab. 3.

*Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Sulfone:* Das Sulfid wird in der Siedehitze in möglichst wenig Benzol gelöst. Sodann gibt man zur Lösung das doppelte Volumen Eisessig, versetzt mit 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (pro mmol zu oxidierender Schwefelgruppe 0.5 ml) und erhitzt ohne Rühren 6 h auf 70°C (Wasserbad). Während dieser Zeit kristallisieren die Sulfone meist aus; sie werden nach dem Abkühlen abfiltriert und mit Ethanol gewaschen. Die so erhaltenen Sulfone sind meist analyserein. Bezeichnungen, Ausbeuten und physikalische Daten siehe Tab. 3.

**33A** fiel bei der Oxidation fast vollständig aus und wurde abfiltriert; die Lösung wurde mit Wasser verdünnt und mit Dichlormethan extrahiert; **33B** wurde durch Trocknen der organischen

Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Einengen des Lösungsmittels i. Vak. gewonnen und aus Chloroform/Ethanol umkristallisiert.

*Darstellung von 9 via Benzidin-Umlagerung und Desaminierung:* Eine Lösung von 10.0 mmol der Azoverbindung **7** in THF wird bei Raumtemp. unter Rühren tropfenweise mit 0.25M Zinn(II)-chlorid-Lösung in 25proz. Salzsäure bis zur deutlichen Entfärbung versetzt. Falls notwendig, wird im Wasserbad bis zur vollständigen Entfärbung erwärmt. Die farblose Lösung wird unter Eiskühlung in überschüssige halbkonz. Natronlauge gegossen und das Benzidin mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mehrmals mit Wasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Einengen i. Vak. wird der Rückstand in THF aufgenommen. **8** wird durch Eintropfen dieser Lösung in Petrolether (50–70°C) ausgefällt und ohne weitere Reinigung desaminiert:

1.0 mmol Tetramin **8** wird in 20 ml konz. Phosphinsäure (=  $\text{HPH}_2\text{O}_2$ ) gelöst und bei 0°C zu einer Mischung aus 100 ml 25proz. Phosphinsäure und 10 ml 2.5 N  $\text{NaNO}_2$  getropft. Man rührt zunächst 2 h bei 0°C und dann 5–6 h bei Raumtemp., neutralisiert unter Eiskühlung und saugt ab. Die ausgefallenen Substanzen, ein Gemisch aus verschiedenen Aminen, werden bei –10°C in einer Mischung aus 2 ml halbkonz. Schwefelsäure und 5 ml DMF durch Zutropfen von 2.5 N  $\text{NaNO}_2$  diazotiert. Nach 1 h Rühren trägt man die Diazoniumsalz-Lösung langsam in 100 ml eiskalte, halbkonz. Phosphinsäure ein und rührt mehrere h bei 0°C. Nach Neutralisation und Extraktion mit Dichlormethan werden die vereinigten, gewaschenen organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und i. Vak. eingeeengt. Der Rückstand wird in  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen und über eine Kieselgelsäule mit  $\text{CHCl}_3$  grob gereinigt. Die  $\text{CHCl}_3$ -Lösung wird eingeeengt und der Rückstand nochmals über eine Kieselgelsäule mit  $\text{CCl}_4$  chromatographiert. Bezeichnung, Ausbeute und physikalische Daten der so gewonnenen Verbindung **9** siehe Tab. 3.

*Desulfurisierung von 19 und 20A, B:* 5.0 mmol Bis-disulfid werden in 20–50 ml absol. Benzol mit 2.72 g (12.0 mmol) Tris(diethylamino)phosphan<sup>34</sup> **4** h unter Rückfluß erhitzt. Zur Aufarbeitung wird mehrmals mit Wasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Chromatographie über eine Kieselgelsäule mit Toluol wird das 2,11-Dithia[3.3]metacyclophan in 10proz. Ausb. (Lit.<sup>7b</sup>): 40%) gewonnen. Bei den Umsetzungen von **20A, B** wurde nach dünnschichtchromatographischer Untersuchung auf eine Aufarbeitung verzichtet.

*Darstellung von Benzylthiosulfonsäure-S-benzylester (44):* Die Darstellung von **44** erfolgt in Anlehnung an Lit.<sup>10b</sup>); die Vorschriften nach Lit.<sup>10a,c</sup>) waren nicht reproduzierbar. In Abänderung von Lit.<sup>10b</sup>) wird die Oxidation des Dibenzyldisulfids folgendermaßen vorgenommen: 4.0 g (16.0 mmol) Dibenzyldisulfid werden in der gerade ausreichenden Menge Eisessig/Benzol (2:1) gelöst und bei 0°C langsam mit 8 ml 30proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  versetzt. Man rührt 2 h bei dieser Temperatur und danach noch 10–15 h bei Raumtemp. Die Lösung wird mit Dichlormethan und Wasser versetzt und die wäßrige Phase mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mehrmals mit Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. eingeeengt. **44** wird aus Essigester/Ethanol umkristallisiert: Ausb. 3.8 g (85%), Schmp. 98–102°C (Lit.<sup>10b</sup>): Ausb. 35%, Schmp. 107°C).

*Allgemeines Verfahren zur Pyrolyse der cyclischen Sulfone 10, 17, 23A, B, 25, 33A, B, 36, 39, 41:* Die Sulfone werden in einem Quarz-Pyrolyserohr bei 600°C/10<sup>-6</sup> Torr (**41** bei 450°C/10<sup>-6</sup> Torr) pyrolysiert. Zur Reinigung der Kohlenwasserstoffe wird an Kieselgel mit  $\text{CHCl}_3$  oder  $\text{CCl}_4$  chromatographiert. Bezeichnungen, Ausbeuten und physikalische Daten siehe Tab. 3. Aus den bei den Pyrolysen von **33A** und **33B** anfallenden Gemischen von **11** und **26** kristallisiert **26** bei Zugabe von  $\text{CCl}_4$  aus; das nach Entfernen des  $\text{CCl}_4$  i. Vak. zurückbleibende Öl wird über eine Kieselgelsäule mit Petrolether (50–70°C) chromatographiert und liefert **11**. Nach der Pyrolyse von **41** kristallisiert **42** nach Abtrennen vom Ausgangssulfon durch Zugabe von Essigester aus; **43** wird durch Chromatographie über eine Kieselgelsäule mit  $\text{CCl}_4$  gewonnen.

Tab. 2. Zur Durchführung der Cyclisierungsreaktionen

Nr.	Ausgangs- verbindungen	Base	Ansatzgröße [mmol]	Kompo- nentenzahl [C] <sup>a)</sup>	Vorgelegtes Solvens (1 l)	Chromatographie an Kieselgel mit (Kristallisation aus Solvens)
7	6 + 5	KOH	20	3	Ethanol/Benzol (4:1)	CHCl <sub>3</sub>
16	15 + 14	KOH	5	2	Ethanol	(Toluol)
19 <sup>b)</sup>	13 + I <sub>2</sub>	wird im Sol- vens vorgelegt	20	2	995 ml Ethanol/ 5 ml Pyridin	CHCl <sub>3</sub>
20A, B	15 + I <sub>2</sub>	KOH	10	2	Ethanol	20A: CCl <sub>4</sub> (20B: Essigester)
20A	15 + I <sub>2</sub>	wird im Sol- vens vorgelegt	6	2	980 ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> / 20 ml Pyridin	CCl <sub>4</sub>
22	15 + 21	KOH	7.5	2	Ethanol/Benzol (3:1)	CCl <sub>4</sub>
24	1,2-Ethandithiol + 14	KOH	20	2	Ethanol	(CHCl <sub>3</sub> )
35	15 + 12	KOH	10	2	Ethanol	(Essigester)
32	1,2-Ethandithiol + 31	KOH	5	3	Ethanol/Benzol (3:1)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
38	37 + 14	KOH	10	2	Ethanol/Benzol (3:1)	CCl <sub>4</sub>
40	37 + 12	KOH	8	3	Ethanol/Benzol (3:1)	(Essigester/Ethanol)

a) Bei den Darstellungen von 19 und 20 ist das Dithiol die Komponente 1; 2. Komponente ist I<sub>2</sub> (2C-VP). 2C-VP: Das Dibromid wird in 250 ml Benzol gelöst; Dithiol und Base werden gemeinsam in einem Gemisch aus 100 ml Benzol, 145 ml Ethanol und 5 ml Wasser gelöst. 3C-VP: Das Dibromid wird in 250 ml Benzol gelöst; das Dithiol (in 100 ml Benzol/150 ml Ethanol) und die Base (in 95 ml Ethanol/5 ml Wasser) werden getrennt zugefropt. - b) Bei 30 °C in einer entsprechenden Verdünnungsapparatur<sup>6a)</sup>.

Tab. 3. Bezeichnungen, Ausbeuten und physikalische Daten der dargestellten neuen Verbindungen

Nr.	Bezeichnung	Ausb. [%]	Schmp. [°C] (Solvens)	Summenformel (Molmasse) M · (MS)	Analyse bzw. hoch- aufgelöstes MS C H N
2A	8-Phenyl[2.2]metacyclophan	85	154–155 (Benzol/ Petrolether 50–70°C)	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> (284,4) 284	Ber. 92.96 7.04 Gef. 92.92 7.29
3	8-Phenyl[2(1,3)-benzeno[2]- (2,2')biphenyl]ophan	75	157–159 (Essigester/ Ethanol)	C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> (360,5) 360	Ber. 93.33 6.67 Gef. 93.41 6.76
5	1,3-Bis(brommethyl)-5- (phenylazo)benzol	37	116–117 (Petrolether 50–70°C)	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (368,1) 368	Ber. 45.65 3.26 7.61 Gef. 45.87 3.28 7.54
6	5-(Phenylazo)-1,3-benzol- bis(methanthiol)	90	70–70,5 (Petrolether 50–70°C)	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (274,4) 274	Ber. 61.31 5.11 10.22 Gef. 61.53 5.27 10.03
7	6,15-Bis(phenylazo)-2,11- dithia[3.3]metacyclophan	59	155–160 (Ethanol)	C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (480,7) 480	Ber. 70.00 5.00 11.76 Gef. 70.25 5.20 11.56
9	9,18-Diphenyl-2,11-dithia- [3.3]metacyclophan	1	220–226 (Chloroform)	C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> S <sub>2</sub> (424,6) 424	Ber. 424.1320a) Gef. 424.1330
10	9,18-Diphenyl-2,11-dithia- [3.3]metacyclophan- 2,2,11,11-tetroxid	90	327–329 (Zers.) (Benzol/ Eisessig)	C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (488,6) 360	Ber. 68.85 4.92 Gef. 68.52 4.99
11	1-(4-Fluorenyl)-2-(6- methyl-2-biphenyl)ethan	5–10	113–114 (Essigester/ Ethanol)	C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> (360,5) 360	Ber. 93.33 6.67 Gef. 93.33 6.67
16	9,18,27,36-Tetraphenyl- 2,11,20,29-tetra-thia- [3.3.3]metacyclophan	33	269–272 (CHCl <sub>3</sub> )	C <sub>56</sub> H <sub>48</sub> S <sub>4</sub> (849,4) 848	Ber. 79.25 5.66 Gef. 79.12 5.75
17	9,18,27,36-Tetraphenyl- 2,11,20,29-tetra-thia- [3.3.3]metacyclophan- 2,2,11,11,20,20,29,29-octaoxid	95	353–355 (Benzol/ Eisessig)	C <sub>56</sub> H <sub>48</sub> O <sub>8</sub> S <sub>4</sub> (977,3) 851	Ber. 68.82 4.91 Gef. 69.00 5.01
18	8,16,24,32-Tetraphenyl- [2.2.2.2]metacyclophan	48	293–296 (Benzol/ Petrolether)	C <sub>60</sub> H <sub>48</sub> (721,0) 720	Ber. 93.33 6.67 Gef. 93.14 6.84

Tab. 3 (Fortsetzung)

Nr.	Bezeichnung	Ausb. [%]	Schmp. [°C] (Solvens)	Summenformel (Molmasse) M <sup>⊕</sup> (MS)	Analyse bzw. hochaufgelöstes MS
					C H N
20A	<i>anti</i> -10,20-Diphenyl-2,3,12,13-tetra[4.4]-metacyclophan	20 <sup>b)</sup> 5 <sup>c)</sup>	223 – 225 (Essigester/Ethanol)	C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> S <sub>4</sub> (488.7)	Ber. 68.85 4.92 Gef. 68.58 4.93
20B	<i>syn</i> -10,20-Diphenyl-2,3,12,13-tetra[4.4]-metacyclophan	5	239 – 241 (CHCl <sub>3</sub> )	C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> S <sub>4</sub> (488.7)	Ber. 488.0761 <sup>e)</sup> Gef. 488.0775
23A	9-Brom-18-phenyl-2,11-dithia[3.3]metacyclophan-2,2,11,11-tetroxid <sup>b)</sup>	75	330 (Zers.) (Benzol/Eisessig)	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> BrO <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (491.4)	Ber. 53.77 3.87 Gef. 53.47 3.78
23B	9-Brom-18-phenyl-2,11-dithia[3.3]metacyclophan-2,2,11,11-tetroxid	75	310 (Zers.) (Benzol/Eisessig)	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> BrO <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (491.4)	Ber. 53.77 3.87 Gef. 53.51 3.82
24	12,24-Diphenyl-2,5,14,17-tetra[6.6]metacyclophan	6.4	230 – 231 (CHCl <sub>3</sub> )	C <sub>32</sub> H <sub>24</sub> S <sub>4</sub> (545.0)	Ber. 70.59 5.88 Gef. 70.60 5.90
25	12,24-Diphenyl-2,5,14,17-tetra[6.6]metacyclophan-2,2,5,5,14,14,17,17-octaoxid	80	348 – 350 (Benzol/Eisessig)	C <sub>32</sub> H <sub>24</sub> O <sub>8</sub> S <sub>4</sub> (672.4)	Ber. 57.11 4.80 Gef. 56.71 4.85
26	1,2-Bis(4-fluorenyl)ethan	10 – 20	238 – 243 (CHCl <sub>3</sub> /Ethanol)	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> (358.3)	Ber. 93.77 6.23 Gef. 93.42 6.20
30	1,3-Bis(6-methyl-2-biphenyl)-2-thiopropan-2,2-dioxid	87	Ol	C <sub>28</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> S (426.6)	Ber. 426.1654 <sup>g)</sup> Gef. 426.1648
31	1,3-Bis(6-brommethyl)-2-biphenyl-2-thiopropan-2,2-dioxid	72	181 – 184 (Essigester)	C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (584.4)	Ber. 57.53 4.11 Gef. 57.65 4.31
32	12,21-Diphenyl-2,5,14-trithia[6.3]metacyclophan-14,14-dioxid	30	326 – 328 (Essigester/CHCl <sub>3</sub> )	C <sub>30</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (516.8)	Ber. 69.77 5.43 Gef. 69.55 5.35
33A	<i>anti</i> -12,21-Diphenyl-2,5,14-trithia[6.3]metacyclophan-2,2,5,5,14,14-hexaoxid	36	370 (Benzol/Eisessig)	C <sub>30</sub> H <sub>28</sub> O <sub>6</sub> S <sub>3</sub> (580.8)	Ber. 62.07 4.83 Gef. 62.15 4.81
33B	<i>syn</i> -12,21-Diphenyl-2,5,14-trithia[6.3]metacyclophan-2,2,5,5,14,14-hexaoxid	43	335 – 340 (CHCl <sub>3</sub> /Ethanol)	C <sub>30</sub> H <sub>28</sub> O <sub>6</sub> S <sub>3</sub> (580.8)	Ber. 62.07 4.83 Gef. 62.01 4.49

Tab. 3 (Fortsetzung)

Nr.	Bezeichnung	Ausb. [%]	Schmp. [°C] (Solvens)	Summenformel (Molmasse) M · (MS)	Analyse bzw. hoch- aufgelöstes MS C H N
34a	1-(2-Biphenyl)-3-phenyl-2-thiopropan-2,2-dioxid	90	112–113 (Ethanol)	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> S (322,4)	Ber. 74,53 5,59 Gef. 74,20 5,71
34b	1-(2-Biphenyl)-3,3-dimethyl-2-thiobutan-2,2-dioxid	81	102–104 (Petrolether 60–90°C)	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> S (288,4)	Ber. 70,83 6,94 Gef. 70,51 6,71
34c	1,6-Bis(2-biphenyl)-2,5-dithiahexan-2,2,5,5-tetroxid	89	178–181 (Ethanol)	C <sub>28</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (490,7)	Ber. 68,57 5,31 Gef. 68,62 5,35
36	9-Phenyl-2,11-dithia[3.3]metacyclophan-2,2,11,11-tetroxid	90	306,5–307 (Benzol/ Essig)	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (412,5)	Ber. 64,08 4,85 Gef. 64,10 4,97
38	9-Phenyl-2,11-dithia[3(1,3)-benzeno[3](2,2')]biphenylophan	35	148–151 (Essigester/ Petrolether 100–140°C)	C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> S <sub>2</sub> (424,7)	Ber. 79,24 5,66 Gef. 79,31 5,71
39	9-Phenyl-2,11-dithia[3(1,3)-benzeno[3](2,2')]biphenylophan-2,2,11,11-tetroxid	82	344–345 (Benzol/ Essig)	C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (488,6)	Ber. 68,86 4,92 Gef. 69,30 4,88
40	2,11-Dithia[3(1,3)-benzeno[3](2,2')]biphenylophan	40	147–155 (Essigester/ Ethanol)	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> S <sub>2</sub> (348,6)	Ber. 75,86 5,75 Gef. 76,07 5,79
41	2,11-Dithia[3(1,3)-benzeno[3](2,2')]biphenylophan-2,2,11,11-tetroxid	86	259–261 (Benzol/ Essig)	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (412,3)	Ber. 64,08 4,85 Gef. 63,78 4,66
42	2-Thia[3(1,3)-benzeno[2](2,2')]biphenylophan-2,2-dioxid	42	169–173 (Essigester)	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> S (348,5)	Ber. 75,86 5,74 Gef. 75,72 5,89
43	[2(1,3)-Benzeno[2](2,2')]biphenylophan	26	83–88 (Ethanol/ H <sub>2</sub> O)	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> (284,4)	Ber. 92,96 7,04 Gef. 92,61 7,36

a) DC-einheitlich,  $R_F$ -Wert = 0,22 (DC-Alufolie Kieselgel F<sub>254</sub>, Merck; CCl<sub>4</sub>). – b) Bei der Darstellung in Ethanol. – c) Bei der Darstellung in Dichloromethan. – d) Sehr kleiner Peak. – e) DC-einheitlich,  $R_F$ -Wert = 0,06 (DC-Alufolie Kieselgel F<sub>254</sub>, Merck; CCl<sub>4</sub>). – f) Aus **22A** bzw. **22B**; eine *syn/anti*-Zuordnung konnte nicht sicher getroffen werden. – g) DC-einheitlich,  $R_F$ -Wert = 0,67 (DC-Alufolie Kieselgel F<sub>254</sub>, Merck; CHCl<sub>3</sub>).

*Pyrolyse der offenkettigen Sulfone 34a–c sowie des Thiosulfonsäure-S-esters 44*: 200–300 mg Substanz werden in einem Pyrolyseröhrchen bei 0.1 Torr zur Reaktion gebracht (s. o.). Hierbei wird jedoch der erste Ringofen als Verflüssigungs- und Verdampfungszone benutzt (**34a**:  $T = 140^\circ\text{C}$ , **34b**:  $T = 120^\circ\text{C}$ , **34c**:  $T = 220^\circ\text{C}$ , **44**:  $T = 150^\circ\text{C}$ ), während die beiden folgenden Öfen die Pyrolyse bewirken sollen (**34a–c**:  $T = 650^\circ\text{C}$ , **44**:  $T = 450–550^\circ\text{C}$ ). Zusätzlich wird in Abweichung von der allgemein üblichen Anordnung die sonst waagrecht angeordnete Apparatur um ca.  $20^\circ$  auf der Pumpenseite abgesenkt. Dadurch wird erreicht, daß die niedrig schmelzenden Substanzen bei Annäherung der Öfen in kleinen Mengen in die Pyrolysezone fließen (bei waagerechter Anordnung Siedeverzug). Zur Aufarbeitung wird an Kieselgel mit  $\text{CCl}_4$  (**34a–c**) bzw. mit Petrolether ( $50–70^\circ\text{C}$ ) (**44**) chromatographiert. Bei allen Umsetzungen von **34a–c** wird durch Schmp.-Bestimmung sowie  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR und massenspektrometrisch ausschließlich Fluoren als Produkt gefunden: Schmp.  $113–114^\circ\text{C}$  (Ethanol) (Lit.<sup>35)</sup>: Schmp.  $113, 114, 115^\circ\text{C}$ ).

Die Identifizierung der Reaktionsprodukte von **44** erfolgte durch MS, NMR, GC und DC mit Hilfe von Vergleichsverbindungen; die Ausbeute wurde mittels GC und NMR bestimmt. Bei der Pyrolyse von **44** fielen an: 32–45% Bibenzyl, 12–18% Dibenzylsulfid, 0–2% Phenylmethanthiol, 0–3% **44**.

- 1) Siehe hierzu: *H. Förster und F. Vögtle*, *Angew. Chem.* **89**, 443 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 429 (1977).
- 2) <sup>2a)</sup> *F. Vögtle und G. Hohner*, *Top. Curr. Chem.* **74**, 2 (1978). – <sup>2b)</sup> Vgl. *V. Boekelheide*, *Acc. Chem. Res.* **13**, 65 (1980).
- 3) Vgl. *F. Vögtle und K. Böckmann*, *Chem. Ber.* **112**, 1400 (1979).
- 4) *F. Vögtle, J. Grütze, R. Nätscher, W. Wieder, E. Weber und R. Grün*, *Chem. Ber.* **108**, 1694 (1975).
- 5) <sup>5a)</sup> *A. Lüttringhaus, F. Cramer und H. Prinzbach*, *Angew. Chem.* **69**, 137 (1957). – <sup>5b)</sup> *F. Bottino, S. Foti und S. Pappalardo*, *Tetrahedron* **32**, 2567 (1967). – <sup>5c)</sup> *T. F. Tam, P. C. Wong, T. W. Siu und T. L. Chan*, *J. Org. Chem.* **41**, 1289 (1979).
- 6) Darstellung von **19** in nichtsiedendem Lösungsmittel apparativ analog: <sup>6a)</sup> *H. Stetter und J. Marx*, *Liebigs Ann. Chem.* **607**, 59 (1957). – Darstellung von **20** in siedendem Lösungsmittel nach: <sup>6b)</sup> *F. Vögtle*, *Chem.-Ztg.* **96**, 396 (1972). – <sup>6c)</sup> *F. Vögtle*, *Chem. Ind. (London)* **1972**, 346.
- 7) <sup>7a)</sup> *D. N. Harpp und J. G. Gleason*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2437 (1970). – <sup>7b)</sup> *V. Boekelheide und J. L. Mondt*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1203.
- 8) Übersicht: *F. Vögtle und L. Rossa*, *Angew. Chem.* **91**, 534 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 515 (1979).
- 9) <sup>9a)</sup> *F. Vögtle*, *Liebigs Ann. Chem.* **728**, 17 (1969). – <sup>9b)</sup> *H. A. Staab und M. Haenel*, *Chem. Ber.* **106**, 2190 (1973). – <sup>9c)</sup> *H. J. Bestmann und R. Zimmermann*, *Chem.-Ztg.* **1972**, 649 und dort zitierte Literatur. – <sup>9d)</sup> *H. J. Bestmann und W. Schaper*, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3511. – <sup>9e)</sup> *F. Vögtle und G. Steinhagen*, *Chem. Ber.* **111**, 205 (1978).
- 10) <sup>10a)</sup> *O. Hinsberg*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **41**, 2836 (1908). – <sup>10b)</sup> *H. Bretschneider und W. Klötzer*, *Monatsh. Chem.* **81**, 589 (1950). – <sup>10c)</sup> *S. Hayashi, M. Furukawa, J. Yamamoto und K. Hamamura*, *Chem. Pharm. Bull.* **15**, 1310 (1967).
- 11) <sup>11a)</sup> *H. Blaschke, C. E. Ramey, I. Calder und V. Boekelheide*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3675 (1970). – <sup>11b)</sup> *F. Vögtle und P. Neumann*, *Angew. Chem.* **84**, 75 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 73 (1972).
- 12) Vgl. *H. tom Dieck, H. Bruder, K. Hellfeldt, D. Leibfritz und M. Feigel*, *Angew. Chem.* **92**, 395 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 396 (1980).
- 13) Aus Analogiegründen angenommener Wert.
- 14) *J. D. Dunitz und J. A. Ibers*, *Perspectives in Structural Chemistry*, Vol. 4, John Wiley and Sons, New York 1971.
- 15) *W. Theilacker und H. Böhm*, *Angew. Chem.* **79**, 232 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 251 (1967).
- 16) *H. Nozaki, T. Koyama und T. Mori*, *Tetrahedron* **25**, 5357 (1969).
- 17) Mit den Literaturdaten <sup>16)</sup> ergibt sich abweichend von dem angegebenen für **45** ein besser passender  $\Delta G_c^\ddagger$ -Wert von ca.  $50\text{ kJ/mol}$ ; wir danken Prof. Dr. *H. Nozaki* für diese Mitteilung.
- 18) *G. R. Newkome und I. Kawato*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 7088 (1979).



- 19) *H. Hillemann*, *Angew. Chem.* **50**, 435 (1937).
- 20) Vgl. auch: *A. Lüttringhaus*, *U. Hess* und *H. J. Rosenbaum*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **22**, 1296 (1967).
- 21) <sup>21a)</sup> *W. L. Meyer* und *R. B. Meyer*, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2170 (1963). – <sup>21b)</sup> *L. D. Colebrook* und *J. A. Jahnke*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4687 (1963). – <sup>21c)</sup> *H. Kessler*, *Angew. Chem.* **82**, 237 (1970); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **9**, 219 (1970).
- 22) *P. Jacobsen*, *Liebigs Ann. Chem.* **427**, 204 (1922).
- 23) *E. A. Johnson*, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4155.
- 24) *D. M. Hall*, *M. S. Lesslie* und *E. E. Turner*, *J. Chem. Soc.* **1950**, 711.
- 25) *H. Gilman*, *B. Zoellner* und *W. M. Selby*, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 1957 (1932).
- 26) *J. I. G. Cadogan*, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4257.
- 27) *W. Offermann* und *F. Vögtle*, *Synthesis* **1977**, 272; vgl. auch *W. Offermann* und *F. Vögtle*, *Angew. Chem.* **92**, 471 (1980); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **19**, 464 (1980).
- 28) *F. Vögtle*, *Chem. Ber.* **102**, 1784 (1969).
- 29) *J. v. Braun* und *G. Manz*, *Liebigs Ann. Chem.* **468**, 258 (1929).
- 30) *J. v. Braun*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **70**, 979 (1937).
- 31) In Anlehnung an: *H. L. Pan* und *T. L. Fletcher*, *Chem. Ind. (London)* **1968**, 546.
- 32) *A. J. Speziale*, *Org. Synth.* **30**, 35 (1950).
- 33) *K. Böckmann* und *F. Vögtle*, in Vorbereitung. – *K. Böckmann*, Dissertation, Univ. Bonn 1980.
- 34) *C. Stuebe* und *H. P. Lankelma*, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 976 (1956).
- 35) *Beilstein*, 4. Aufl., Bd. V, S. 625.

[245/80]