

Chem. Ber. **115**, 1755 – 1764 (1982)Triarylmethyl-Systeme, III<sup>1)</sup>**Synthese von  $\alpha$ -Aryl[1.n]paracyclophanen**

Heinz A. Staab\*, Alfred Ruland und Chi Kuo-chen

Abteilung Organische Chemie, Max-Planck-Institut für medizinische Forschung,  
Jahnstr. 29, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 24. September 1981

Als Triarylmethyl-Systeme mit ungewöhnlicher räumlicher Orientierung der Aryl-Ringe wurden  $\alpha$ -Aryl[1.n]paracyclophane mit  $n = 5-8$  (**1a-d**, **8a,b**) über die entsprechenden Dithia-[1.(n + 2)]paracyclophane (**2a-d**, **6a,b**) und die davon abgeleiteten Disulfone (**3a-d**, **7a,b**) dargestellt. Die sterischen Verhältnisse dieser  $\alpha$ -Aryl[1.n]paracyclophane werden, besonders anhand von <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, diskutiert.

Triarylmethyl Systems, III<sup>1)</sup>**Synthesis of  $\alpha$ -Aryl[1.n]paracyclophanes**

As triarylmethyl systems with unusual sterical orientation of the aryl rings  $\alpha$ -aryl[1.n]paracyclophanes with  $n = 5-8$  (**1a-d**, **8a,b**) were synthesized via the corresponding dithia[1.(n + 2)]paracyclophanes (**2a-d**, **6a,b**) and the disulfones (**3a-d**, **7a,b**) derived therefrom. The sterical situation in these  $\alpha$ -aryl[1.n]paracyclophanes is discussed, especially on the basis of <sup>1</sup>H NMR data.

Die Stabilität der Triarylmethyl-Radikale und ihre leichte Bildung durch Dissoziation von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen hat bei der Einführung des Mesomerie-Konzepts in der organischen Chemie eine wesentliche Rolle gespielt<sup>2)</sup>. Bis heute ist aber eine annähernd quantitative Abschätzung der Beiträge, die einerseits die  $\pi$ -Elektronen-Delokalisation, andererseits die sterischen Effekte zur Dissoziation der Triarylmethyl-Dimeren leisten, nicht befriedigend möglich. Frühere Diskussionen dieser Frage gingen zudem von der Annahme aus, Triarylmethyl-Dimeren käme die  $\alpha,\alpha$ -verknüpfte Hexaarylethan-Struktur zu; sie ist jedoch für die Mehrzahl dieser Dimeren auf Grund von <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Untersuchungen zugunsten einer  $\alpha,p$ -verknüpften Methylencyclohexadien-Struktur definitiv auszuschließen<sup>1,3)</sup>.

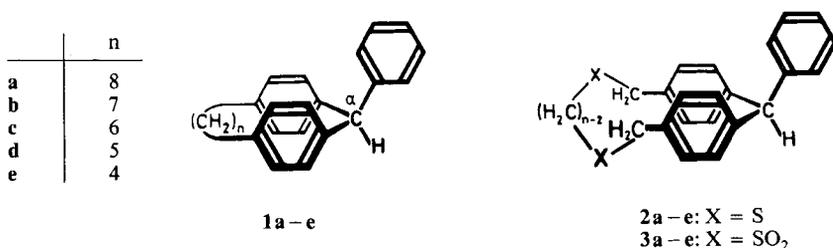
Im Zusammenhang mit dem Problem der experimentellen Differenzierung zwischen sterischen und Mesomerie-Effekten, das sich ähnlich auch bei analogen Carbenium-Ionen und Carbanionen stellt, interessierten Triarylmethyl-Systeme, bei denen diese Effekte abgestuft und in definierter Weise variiert werden können. Eine der Möglichkeiten hierzu bietet die zwei- und dreifache *para*-Überbrückung von Aryl-Ringen durch Methylen-Ketten unterschiedlicher Länge. Wir berichten hier über die Synthese von  $\alpha$ -Aryl[1.n]paracyclophanen<sup>4)</sup> mit  $n = 5-8$ . Die Darstellung von  $\alpha$ -Halogen- und  $\alpha$ -Hydroxy-Derivaten dieser Kohlenwasserstoffe sowie Untersuchungen über die davon abgeleiteten Radikale, Carbenium-Ionen und Carbanionen beschreiben wir in der nachfolgenden Veröffentlichung<sup>5)</sup>.

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1982

0009 – 2940/82/0505 – 1755 \$ 02.50/0

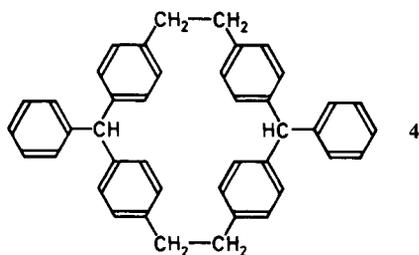
**$\alpha$ -Phenyl[1.n]paracyclophane**

*Synthese:* [1.n]Paracyclophane, von denen bisher als niedrigstes Glied [1.7]Paracyclophan bekannt war<sup>6)</sup>, konnten kürzlich in guten Ausbeuten durch Vakuum-Gasphasen-Pyrolyse leicht zugänglicher Disulfone erhalten werden, wobei jetzt auch die Synthese der [1.6]- und [1.5]Paracyclophane trotz der hier vorliegenden großen Ringspannung gelang<sup>7)</sup>. Die Darstellung der  $\alpha$ -Phenyl[1.n]paracyclophane **1a–d** erfolgte analog dem dort beschriebenen Syntheseweg.



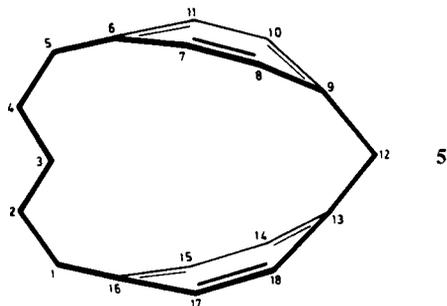
Das als Cyclisierungskomponente benötigte 4,4'-Bis(brommethyl)triphenylmethan wurde aus 4,4'-Dimethyltriphenylmethanol durch Bromierung (Brom, sied. Tetrachlormethan, Bestrahlung) und anschließenden selektiven Austausch des  $\alpha$ -Brom-Substituenten mit Lithiumaluminiumhydrid (Ether, 20°C) erhalten. Die Cyclisierungen mit den  $\alpha,\omega$ -Dimercaptoalkanen (Einzelheiten s. Exp. Teil) ergaben die  $\alpha$ -Phenylthia-[1.(n + 2)]paracyclophane **2a–d**. Oxidation (Wasserstoffperoxid, Eisessig) lieferte die Disulfone **3a–d**, die durch Gasphasen-Pyrolyse (500–600°C, 0.01 Torr) in die  $\alpha$ -Phenyl[1.n]paracyclophane **1a–d** übergeführt wurden.

Daß bei dieser Pyrolyse selbst das [1.5]Paracyclophan-Ringsystem **1d** trotz seiner großen Ringspannung mit 80proz. Ausbeute entstand, regte dazu an, auch die Synthese des nächstniederen Homologen **1e** zu versuchen: Die Cyclisierung von 4,4'-Bis(brommethyl)triphenylmethan mit 1,2-Dimercaptoethan ergab zwar – wenn auch nur in 18proz. Ausbeute – **2e**; die Pyrolyse des daraus erhältlichen Disulfons **3e** lieferte jedoch ein komplexes Produktgemisch, aus dem **1e** nicht isoliert werden konnte. Unter den Pyrolyseprodukten wurde dagegen eine Verbindung identifiziert, der nach Analyse und spektroskopischen Daten die 9,24-Diphenyl[1.2.1.2]paracyclophan-Struktur **4** zukommt (die sterische Anordnung der  $\alpha$ -Phenyl-Substituenten ist ungeklärt). Setzt man für die Disulfon-Pyrolyse einen zweistufigen Radikalmechanismus voraus<sup>8)</sup>, so weist



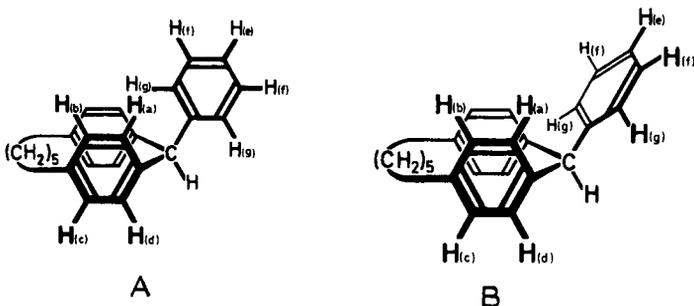
die Bildung von **4** aus **3e** darauf hin, daß die C–C-Verknüpfung durch intramolekulare Radikalkombination nach der ersten SO<sub>2</sub>-Abspaltung in diesem sterisch besonders ungünstigen Fall so erschwert ist, daß es unter Ethylen- und SO<sub>2</sub>-Abspaltung zur Bildung des doppelten Benzyl-Radikals kommt, das unter anderem zu **4** dimerisiert.

Zur Stereochemie der  $\alpha$ -Phenyl[1.n]paracyclophane: Als strukturbestimmendes Element enthalten die  $\alpha$ -Phenyl[1.n]paracyclophane **1a–d** das [1.n]Paracyclophan-System mit n = 5, 6, 7 und 8. Von dem niedrigsten Glied dieser Reihe, dem [1.5]Paracyclophan **5**<sup>7)</sup>, wurde durch Röntgenstrukturanalyse die Molekülstruktur ermittelt<sup>9)</sup>. Die ungewöhnlich große sterische Spannung dieser Verbindung führt zu besonders starken Deformationen im Bereich der einatomigen Brücke und der beiden Aromaten-Ringe, während die Abweichungen in der (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-Kette weit geringer sind: Der C<sub>Ar</sub>–C–C<sub>Ar</sub>-Winkel der einatomigen Brücke [C(9)–C(12)–C(13)] ist auf 101.1° reduziert. Dadurch werden die aromatischen Brückenkopfatome C(9) und C(13) auf einen transanularen Abstand von nur 235 pm zusammengedrückt (der entsprechende Abstand in [2.2]Paracyclophan beträgt 278 pm). Die Brückenbindungen C(12)–C(9) und C(12)–C(13) greifen an den aromatischen Ringen mit Winkeln von 16.2 bzw. 16.5° gegenüber den Dreiecksflächen C(8)–C(9)–C(10) und C(18)–C(13)–C(14) an. Die aromatischen Ringe selbst sind bootförmig deformiert, wobei die genannten Dreiecke gegenüber den Basisebenen C(7)–C(8)/C(10)–C(11) und C(14)–C(15)/C(17)–C(18) nochmals wieder um 9.4 bzw. 9.2° abgelenkt sind. In gleicher Größenordnung liegen auch die Winkel, die die Dreiecksflächen C(11)–C(6)–C(7) und C(15)–C(16)–C(17) mit diesen Basisflächen bilden, sowie die Winkel, mit denen die Bindungen C(5)–C(6) und C(1)–C(16) der fünfatomigen Brücke an jenen Dreiecksflächen angreifen. Die beiden aromatischen Ringe bilden mit ihren Basisebenen einen Winkel von 50° miteinander, und sie stehen senkrecht zu der Ebene, die durch die Bindungen der einatomigen Brücke [C(9)–C(12)–C(13)] festgelegt ist. – Modellbetrachtungen zeigen, daß in der Reihe der [1.n]Paracyclophane mit zunehmendem n die für **5** ermittelte Anordnung der aromatischen Ringe zunächst erhalten bleibt, wenn auch der schrittweise Abbau der sterischen Spannung die Winkeldeformationen vermindert und die innere Beweglichkeit des Moleküls erhöht (auch [1.8]Paracyclophan ist jedoch noch nicht spannungsfrei).



Auch für die Reihe der  $\alpha$ -Aryl[1.n]paracyclophane mit n = 5–8 ist wie bei den [1.n]Paracyclophanen eine weitgehend senkrechte Anordnung der Aromaten-Ebenen der Phan-Einheit zu der durch die Bindungen der einatomigen Brücke festgelegten

Ebene anzunehmen. Dies bedeutet eine Aufhebung der Konjugation mit den aromatischen Bindungssystemen in den nachstehend<sup>5)</sup> beschriebenen Fällen, in denen das  $\alpha$ -C-Atom dieser Triarylmethyl-Systeme ein Radikal-, Carbenium-Ion- oder Carbanion-Zentrum ist.

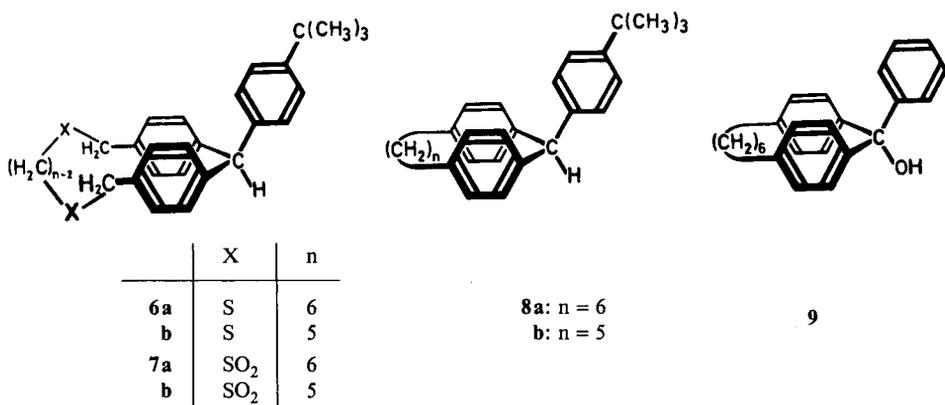


Für die  $\alpha$ -Aryl-Ringe der  $\alpha$ -Aryl[1.n]paracyclophane ergeben sich bei der Rotation um die  $C_\alpha - C_{Ar}$ -Bindung zwei extreme Anordnungen: die Konformation **A** mit koplarer Einstellung der Aromaten-Ebene und der Ebene  $H - C_\alpha - C_{Ar}$  sowie die Konformation **B**, in der beide Ebenen senkrecht zueinander angeordnet sind. Die  $^1H$ -NMR-Spektren von **1a**–**d** lassen keine eindeutige Entscheidung zwischen **A** und **B** zu, zumal die Potentialbarrieren für die Rotation um die  $C_\alpha - C_{Ar}$ -Bindung in Analogie zu 9-Aryl-triptycenen<sup>10)</sup> nur in der Größenordnung weniger kcal/mol zu erwarten sind; der Befund, daß die *ortho*- und *meta*-Protonen dieses Aryl-Rings jeweils paarweise als äquivalent erscheinen (auch bei  $-80^\circ C$ ), kann daher nicht zugunsten von **B** interpretiert werden. Ein genauerer Vergleich der Chemischen Verschiebungen der aromatischen Protonen weist jedoch auf **B** als vorherrschende Konformation hin: Im  $^1H$ -NMR-Spektrum ( $CDCl_3$ ) von **1d** absorbieren die vier Protonenpaare der identischen ABCD-Spinsysteme der beiden Cyclophan-Aromaten-Einheiten bei  $\delta = 6.7 - 7.1$ , während erwartungsgemäß die Absorptionen der  $\alpha$ -Aryl-Gruppe (AA'BB'C) bei niedrigerer Feldstärke ( $\delta = 7.3 - 7.8$ ) auftreten. Das 360-MHz-Spektrum, das näherungsweise eine Spektrenauswertung 1. Ordnung gestattet, ermöglicht aufgrund von Intensitäten, Doppelresonanz und Kern-Overhauser-Effekt [H(a)–H(g)] die vollständige Zuordnung aller Absorptionen im Aromaten-Bereich von **1d**:  $\delta = 6.70$  [dd',  $J \approx 8$  und 1.8 Hz, 2H, H(b)], 6.75 [dd',  $J \approx 7.5$  und 1.8 Hz, 2H, H(c)], 6.94 [dd',  $J \approx 8$  und 1.8 Hz, 2H, H(a)], 7.05 [dd',  $J \approx 7.5$  und 1.8 Hz, 2H, H(d)], 7.33–7.37 [mc, 1H, H(e)], 7.42–7.46 [mc, 2H, H(f)], 7.78 [dd',  $J \approx 8.4$  und 1 Hz, 2H, H(g)]. Daß von den beiden Paaren von Protonen in *ortho*-Stellung zur C( $\alpha$ )-Brücke die dem  $\alpha$ -Aryl-Rest zugewandten H(a) gegenüber H(d) stärker abgeschirmt sind, ist für die Konformation **B** zu erwarten, während sich für die geometrische Anordnung von **A** eine Tieffeldverschiebung abschätzen läßt<sup>11)</sup>. Ebenso spricht die beträchtliche Tieffeldverschiebung des H(g)-Signals für **B**.

Die  $^1H$ -NMR-Spektren der höheren  $\alpha$ -Phenyl[1.n]paracyclophane **1c** ( $n = 6$ ), **1b** ( $n = 7$ ) und **1a** ( $n = 8$ ) sind dem Spektrum von **1d** so ähnlich (Daten s. Exp. Teil), daß mit der Erweiterung des Ringsystems vom [1.5]- zum [1.8]Paracyclophan keine größeren Konformationsänderungen einhergehen können.

$\alpha$ -(4-*tert*-Butylphenyl)[1.*n*]paracyclophane

Wegen der bei Triarylmethyl-Radikalen beobachteten Dimerisierung unter  $\alpha,p$ -Verknüpfung<sup>1,3)</sup> interessierten  $\alpha$ -Aryl[1.*n*]paracyclophane mit sperrigen *para*-Substituenten in der  $\alpha$ -Arylgruppe. Ausgehend von 4-Methylphenyllithium und 4-*tert*-Butylbenzoesäure-methylester wurde über 4-*tert*-Butyl-4',4''-dimethyltriphenylmethanol nach Bromierung und Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion 4,4'-*tert*-butyltriphenylmethan erhalten. Dessen Cyclisierung mit 1,4-Dimercaptobutan bzw. 1,3-Dimercaptopropan (s. Exp. Teil) ergab die Dithia[1.(*n* + 2)]paracyclophane **6a** und **b**. Nach Oxidation zu den Disulfonen **7a** und **b** erhielt man durch Gasphasen-Pyrolyse entsprechend der Darstellung von **1a**–**d** die  $\alpha$ -(4-*tert*-Butylphenyl)[1.*n*]paracyclophane **8a** (*n* = 6) und **8b** (*n* = 5). Elementaranalysen und spektroskopische Daten (s. Exp. Teil) entsprechen der angenommenen Struktur.

Versuch zur Synthese des  $\alpha$ -Hydroxy- $\alpha$ -phenyl[1.6]paracyclophans

Aus den eingangs erwähnten Gründen waren die  $\alpha$ -Hydroxy- und  $\alpha$ -Halogen-Derivate der synthetisierten  $\alpha$ -Phenyl[1.*n*]paracyclophane die eigentlichen Zielverbindungen des synthetischen Teils dieser Arbeit. Auf Grund der guten Erfolge bei der Darstellung von **1a**–**d** und **8a**, **b** wurde auf analogem Wege die direkte Synthese des  $\alpha$ -Hydroxy- $\alpha$ -phenyl[1.6]paracyclophans (**9**) versucht, zumal sich bei den höhergliedrigen [1.*n*]Paracyclophanen die nachträgliche selektive Funktionalisierung am  $\alpha$ -C-Atom als unmöglich erwiesen hatte<sup>12)</sup>. Zur Synthese von **9** setzte man an Stelle des 4,4'-Bis(brommethyl)triphenylmethans das 4,4'-Bis(brommethyl)triphenylmethanol in die Cyclisierungsreaktion mit 1,4-Dimercaptobutan ein. Dabei entstand das  $\alpha$ -Hydroxy-Derivat von **2c** (35proz. Ausbeute), dessen Oxidation zum Disulfon („ $\alpha$ -Hydroxy-**3c**“) sich ebenfalls wie in der Kohlenwasserstoff-Reihe durchführen ließ. Vakuum-Gasphasen-Pyrolysen des Disulfons (550°C, 0.01 Torr) ergaben dagegen **9** nur in sehr geringen und wechselnden Ausbeuten. **9** und die übrigen  $\alpha$ -Hydroxy-Derivate der Reihen **1** und **8** konnten dagegen über die aus den Kohlenwasserstoffen erhältlichen  $\alpha$ -Brom-Verbindungen dargestellt werden<sup>5)</sup>.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt/Main, für die Förderung dieser Arbeit, vor allem durch die Gewährung eines Doktoranden-Stipendiums (A. R.). Der *Alexander von Humboldt-Stiftung*, Bonn–Bad Godesberg, wird ebenfalls für ein Stipendium gedankt (Ch. K.-ch.).

## Experimenteller Teil

**4,4'-Bis(brommethyl)triphenylmethan:** Zu 72.1 g (0.25 mol) 4,4'-Dimethyltriphenylmethanol (aus *p*-Methylphenyllithium und Benzoesäure-ethylester) in 1000 ml siedendem Tetrachlormethan tropfte man unter Bestrahlung (300-W-Glühlampe) eine Lösung von 100 g (1.25 mol) Brom in 500 ml Tetrachlormethan so lange, bis die <sup>1</sup>H-NMR-spektrometrische Kontrolle das Verschwinden des Methyl-Signals der Ausgangsverbindung anzeigte. Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. und Zusatz von 500 ml Ether führten zur Kristallisation des Bromierungsprodukts, das nach Trocknen i. Vak. in 1000 ml Ether suspendiert und bei 20°C unter kräftigem Rühren portionsweise mit 5 g Lithiumaluminiumhydrid versetzt wurde. Nach 10 min Rühren bei 20°C setzte man überschüssigen Essigsäure-ethylester zu, hydrolysierte mit Wasser, trennte die etherische Phase ab und dampfte nach Trocknen (Natriumsulfat) das Lösungsmittel i. Vak. ab. Den Rückstand kristallisierte man aus Ligroin (100–140°C) um: 80.6 g (75%), farblose Kriställchen vom Schmp. 109–111°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 80 MHz): δ = 3.43 (s, 4H), 5.50 (s, 1H), 7.0–7.4 (m, 13H).

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>2</sub> (430.2) Ber. C 58.63 H 4.21 Br 37.15 Gef. C 58.37 H 4.23 Br 37.26

**17-Phenyl-2,9-dithia[1.10]paracyclophan (2a):** Lösungen von 13.8 g (32 mmol) 4,4'-Bis(brommethyl)triphenylmethan in 500 ml Toluol sowie von 4.80 g (32 mmol) 1,6-Dimercaptohexan und 2.56 g (64 mmol) Natriumhydroxid in 500 ml 95proz. Ethanol tropfte man synchron innerhalb 24 h entsprechend Lit.<sup>7)</sup> in 1000 ml siedendes 95proz. Ethanol. Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak., Chromatographie des Rückstands aus Toluol über eine kurze Kieselgel-Säule und Umkristallisation aus Essigester ergaben 13.4 g (48.5%) **2a**, Schmp. 161–163°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 80 MHz): δ = 0.6–1.2 (m, 8H), 1.85–2.40 (m, 4H), 3.62 (s, 4H), 5.42 (s, 1H), 7.1–7.3 (m, 13H). – MS: *m/e* 418 (M<sup>+</sup>, 71%), 302 (20), 270 (100), 255 (16) u. a.

C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>S<sub>2</sub> (418.7) Ber. C 77.46 H 7.22 S 15.31 Gef. C 77.66 H 7.31 S 15.60

**16-Phenyl-2,8-dithia[1.9]paracyclophan (2b):** Lösungen von 3.44 g (8.0 mmol) 4,4'-Bis(brommethyl)triphenylmethan in 500 ml Toluol sowie von 1.08 g (8.0 mmol) 1,5-Dimercaptopentan und 1.0 g (25 mmol) Natriumhydroxid in 500 ml 95proz. Ethanol tropfte man wie bei der **2a**-Synthese zu 1000 ml siedendem Ethanol. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak., Aufnehmen des Rückstands in 200 ml Toluol/Wasser (1:1), Abtrennen, Trocknen und Einengen der Toluol-Phase chromatographierte man (Kieselgel, Toluol) und kristallisierte aus Toluol unter Zusatz von wenig Ligroin (100–140°C) um: 1.7 g (53%) **2b**, Schmp. 180–181°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz): δ = 0.16–0.27 (m, 2H), 0.54–0.74 (m, 4H), 1.95–2.1 (m, 4H), 3.59 und 3.65 (AB, *J* = 12.5 Hz, 4H), 5.29 (s, 1H), 7.1–7.25 (AA'BB', *J*<sub>o</sub> ≈ 8.5 Hz, 8H), 7.29 (br. s, 5H). – MS: *m/e* = 404 (M<sup>+</sup>, 62%), 270 (100), 255 (11) u. a.

C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>S<sub>2</sub> (404.6) Ber. C 77.17 H 6.97 S 15.84 Gef. C 77.30 H 7.17 S 15.73

**15-Phenyl-2,7-dithia[1.8]paracyclophan (2c):** Darstellung analog **2b** aus 3.44 g (8.0 mmol) 4,4'-Bis(brommethyl)triphenylmethan und 0.97 g (8.0 mmol) 1,4-Dimercaptobutan. Aus Toluol/Ligroin (100–140°C) 1.18 g (38%) **2c**, Schmp. 177–178°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz): δ = 0.8–0.9 (m, 4H), 1.5–1.75 (m, 4H), 3.57 (s, 4H), 5.33 (s, 1H), 7.08–7.25 (m, 8H), 7.298 (t', *J* ≈ 7 Hz, 1H), 7.363 (t', *J* ≈ 7 Hz, 2H), 7.460 (d', *J* ≈ 7 Hz, 2H). – MS: *m/e* = 390 (M<sup>+</sup>, 39%), 270 (100), 255 (12) u. a.

C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>S<sub>2</sub> (390.6) Ber. C 76.87 H 6.70 S 16.41 Gef. C 76.78 H 6.69 S 16.33

**14-Phenyl-2,6-dithia[1.7]paracyclophan (2d):** Darstellung analog **2b** aus 3.44 g (8.0 mmol) 4,4'-Bis(brommethyl)triphenylmethan und 0.86 g (8.0 mmol) 1,3-Dimercaptopropan. Aus Toluol/Ligroin (100–140°C) 0.54 g (18%) **2d**, Schmp. 186–187°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz): δ = 0.64–0.75 (m, 2H), 1.6–1.75 (m, 4H), 3.51 (s, 4H), 5.34 (s, 1H), 7.0–7.1 (m, 6H),

7.15 – 7.2 (m, 2H), 7.315 (t',  $J \approx 7$  Hz, 1H), 7.38 (t',  $J \approx 7$  Hz, 2H), 7.50 (d',  $J \approx 7$  Hz, 2H). – MS:  $m/e = 376$  ( $M^+$ , 30%), 270 (100), 255 (16) u. a.

$C_{24}H_{24}S_2$  (376.6) Ber. C 76.54 H 6.42 S 17.02 Gef. C 76.75 H 6.63 S 17.29

**13-Phenyl-2,5-dithia[1.6]paracyclophan (2e):** Lösungen von 9.58 g (22.3 mmol) 4,4'-Bis(brommethyl)triphenylmethan in 500 ml Toluol sowie von 2.1 g (22.3 mmol) 1,2-Dimercaptoethan und 1.8 g Natrium in 500 ml Ethanol wurden synchron innerhalb 80 h zu 3000 ml siedendem Ethanol getropft. Nach Abdampfen der Lösungsmittel i. Vak. wurde chromatographiert (Kieselgel, Toluol) und aus Essigsäure-ethylester kristallisiert: 1.42 g (18%) **2e**, Schmp. 137 – 138 °C. –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 360 MHz):  $\delta = 1.57$  – 1.67 (mc, 4H), 3.56 (s, 4H), 5.473 (s, 1H), 6.93 – 6.98 (m, 4H), 7.005 (d',  $J \approx 8.4$  Hz, 2H), 7.10 (d',  $J \approx 7.9$  Hz, 2H), 7.35 (t',  $J \approx 7$  Hz, 1H), 7.43 (t',  $J \approx 7$  Hz, 2H), 7.67 (d',  $J \approx 7$  Hz, 2H). – MS:  $m/e = 362$  ( $M^+$ , 100%), 302 (14), 270 (56), 255 (10), u. a.

$C_{23}H_{22}S_2$  (362.6) Ber. C 76.20 H 6.12 S 17.69 Gef. C 76.25 H 6.23 S 17.15

**17-Phenyl-2,9-dithia[1.10]paracyclophan-2,2,9,9-tetraoxid (3a):** Zu einer Suspension von 6.5 g (15.5 mmol) **2a** in 50 ml Eisessig gab man 10 ml einer 60proz. Wasserstoffperoxid-Lösung und ließ 24 h bei 20 °C rühren. Nach Zusatz von 250 ml Wasser filtrierte man das ausgefallene Disulfon ab, trocknete i. Vak. bei 70 – 80 °C und kristallisierte aus Eisessig: 5.9 g (80%) **3a**, farblose Nadeln, Schmp. 290 – 294 °C (Zers.).

$C_{27}H_{30}O_4S_2$  (482.7) Ber. C 67.19 H 6.26 S 13.28 Gef. C 67.32 H 6.18 S 13.50

**Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Disulfone 3b – d:** 500 mg der Dithia[1.(n + 2)]paracyclophane **2b – d** löste man in 25 ml Benzol und gab eine Mischung von 5 ml 60proz. Wasserstoffperoxid und 25 ml Eisessig hinzu. Nach 24 h Rühren bei 20 °C versetzte man mit 100 ml Wasser, wusch den Niederschlag mehrfach mit Wasser, trocknete i. Vak. bei 80 °C und kristallisierte aus Chloroform um.

**16-Phenyl-2,8-dithia[1.9]paracyclophan-2,2,8,8-tetraoxid (3b):** 450 mg (78%); Schmp. 318 – 320 °C (Zers.).

$C_{26}H_{28}O_4S_2$  (468.6) Ber. C 66.63 H 6.02 S 13.68 Gef. C 66.68 H 6.23 S 13.42

**15-Phenyl-2,7-dithia[1.8]paracyclophan-2,2,7,7-tetraoxid (3c):** 430 mg (75%); Schmp. 300 – 301 °C (Zers.).

$C_{25}H_{26}O_4S_2$  (454.6) Ber. C 66.05 H 5.76 S 14.10 Gef. C 65.83 H 5.88 S 14.17

**14-Phenyl-2,6-dithia[1.7]paracyclophan-2,2,6,6-tetraoxid (3d):** 430 mg (75%); Schmp. 346 – 348 °C (Zers.).

$C_{24}H_{24}O_4S_2$  (440.6) Ber. C 65.42 H 5.49 S 14.55 Gef. C 65.63 H 5.64 S 14.30

**13-Phenyl-2,5-dithia[1.6]paracyclophan-2,2,5,5-tetraoxid (3e):** Zu einer Lösung von 250 mg **2e** in 30 ml Eisessig gab man unter Rühren 15 ml 60proz. Wasserstoffperoxid und rührte 40 h bei 20 °C. Das ausgefallene Disulfon wusch man mehrfach mit Wasser und trocknete i. Vak. bei 80 °C: 268 mg (91%) **3e**, Schmp. 330 °C (Zers.).

$C_{23}H_{22}O_4S_2$  (426.6) Ber. C 64.77 H 5.19 S 15.03 Gef. C 65.01 H 5.18 S 15.04

**Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der  $\alpha$ -Phenyl[1.n]paracyclophane 1a – d:** Jeweils 300 mg der Disulfone **3a – d** wurden in einer Pyrolyse-Apparatur bei 0.01 Torr und 580 – 600 °C in der Reaktionszone pyrolysiert, indem die Temperatur der Verdampfungszone von 250 auf 400 °C mit 5 °C pro min gesteigert wurde. Das Pyrolyseprodukt wurde in Dichlormethan aufgenommen, aus Toluol oder Cyclohexan an einer kurzen Kieselgel-Säule chromatographiert und aus Ethanol kristallisiert.

**15-Phenyl[1.8]paracyclophan (1a):** 121 mg (50%), farblose Blättchen, Schmp. 134–135°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 80 MHz):  $\delta = 0-0.6$  (m, 4H), 0.6–1.1 (m, 4H), 1.15–1.5 (m, 4H), 2.4–2.6 (m, 4H), 5.37 (s, 1H), 6.8–7.7 (m, 13H). – MS:  $m/e = 354$  ( $\text{M}^+$ , 100%).

$\text{C}_{27}\text{H}_{30}$  (354.5) Ber. C 91.47 H 8.52 Gef. C 91.77 H 8.80

**14-Phenyl[1.7]paracyclophan (1b):** 185 mg (85%), farblose Prismen, Schmp. 124–125°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 360 MHz):  $\delta = 0.35-0.55$  (m, 6H), 1.2–1.3 (m, 4H), 2.3–2.4 (m, 4H), 5.38 (s, 1H), 6.84 (dd',  $J \approx 8$  und 1.8 Hz, 2H), 6.86 (dd',  $J \approx 7.5$  und 1.8 Hz, 2H), 7.02 (dd',  $J \approx 8$  und 1.8 Hz, 2H), 7.11 (dd',  $J \approx 7.5$  und 1.8 Hz, 2H), 7.29–7.33 (mc, 1H), 7.37–7.41 (mc, 2H), 7.66 (dd',  $J \approx 8$  und 1 Hz, 2H). – MS:  $m/e = 340$  ( $\text{M}^+$ , 100%).

$\text{C}_{26}\text{H}_{28}$  (340.5) Ber. C 91.71 H 8.28 Gef. C 91.75 H 8.36

**13-Phenyl[1.6]paracyclophan (1c):** 180 mg (84%), farblose Plättchen, Schmp. 97–98°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 360 MHz):  $\delta = 0.1-0.2$  (m, 4H), 1.2–1.3 (m, 4H), 2.35–2.4 (m, 4H), 5.44 (s, 1H), 6.73 (dd',  $J \approx 8$  und 1.8 Hz, 2H), 6.77 (dd',  $J \approx 7.5$  und 1.8 Hz, 2H), 6.90 (dd',  $J \approx 8$  und 1.8 Hz, 2H), 7.01 (dd',  $J \approx 7.5$  und 1.8 Hz, 2H), 7.31–7.35 (mc, 1H), 7.40–7.46 (mc, 2H), 7.74 (dd',  $J \approx 7.5$  und 1 Hz, 2H). – MS:  $m/e = 326$  ( $\text{M}^+$ , 100%).

$\text{C}_{25}\text{H}_{26}$  (326.5) Ber. C 91.97 H 8.02 Gef. C 91.84 H 8.31

**12-Phenyl[1.5]paracyclophan (1d):** 170 mg (80%), farblose Plättchen, Schmp. 129–130°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 360 MHz):  $\delta = -0.55$  bis  $-0.32$  (m, 2H), 1.05–1.25 (m, 4H), 2.32–2.47 (m, 4H), 5.42 (s, 1H), Absorptionen arom. Protonen s. theoret. Teil. – MS:  $m/e = 312$  ( $\text{M}^+$ , 100%).

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}$  (312.5) Ber. C 92.25 H 7.74 Gef. C 91.99 H 7.83

**9,24-Diphenyl[1.2.1.2]paracyclophan (4):** Als 165 mg (0.39 mmol) **3e** pyrolysiert wurden (Reaktionszone 500°C, Verdampfungszone 250–350°C,  $10^{-5}$  Torr), erhielt man nach Säulenchromatographie (Kieselgel, Toluol) und Umkristallisation aus Toluol 2.8 mg (1.35%) **4** in farblosen Kristallen vom Schmp. 297–298°C (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 360 MHz):  $\delta = 2.76-2.89$  (mc, 8H), 5.40 (s, 2H), 6.60 (d',  $J \approx 8$  Hz, 8H), 6.68 (d',  $J \approx 8$  Hz, 8H), 7.04–7.27 (m, 10H). – MS:  $m/e = 540$  ( $\text{M}^+$ , 100%), 450 (4), 360 (56), 271 (90) u. a.

$\text{C}_{42}\text{H}_{36}$  (540.7) Ber. C 93.29 H 6.71 Gef. C 93.25 H 7.00

**4,4'-Bis(brommethyl)-4'-tert-butyltriphenylmethan:** Zu einer Lösung von 4-Methylphenyllithium [aus 85.52 g (0.50 mol) 4-Bromtoluol in 800 ml Ether/Hexan (5:3)] tropfte man bei 20°C 48.0 g (0.25 mol) 4-tert-Butylbenzoesäure-methylester in 200 ml Ether. Übliche Aufarbeitung ergab 80.4 g (93%) 4-tert-Butyl-4',4''-dimethyltriphenylmethanol. Ohne weitere Reinigung löste man 34.45 g (0.10 mol) dieser Verbindung in 500 ml Tetrachlormethan, erhitze zum Sieden und tropfte unter Bestrahlung 31.96 g (0.20 mol) Brom in 200 ml Tetrachlormethan ein ( $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle des Reaktionsablaufs). Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. nahm man in wenig Ether auf, gab 100 ml Pentan hinzu, trennte die bei  $-30^\circ\text{C}$  ausgeschiedenen Kristalle ab und gab diese in 500 ml Ether. Bei 0°C setzte man in kleinen Portionen Lithiumaluminiumhydrid zu, bis mittels DC keine Ausgangsverbindung mehr nachzuweisen war. Zersetzung mit Essigester und Wasser ergab nach üblicher Aufarbeitung und Kristallisation aus Ether/Pentan 36.6 g (63%) vom Schmp. 117–118°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 80 MHz):  $\delta = 1.3$  (s, 9H), 4.45 (s, 4H), 5.45 (s, 1H), 6.9–7.3 (m, 12H).

$\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{Br}_2$  (486.3) Ber. C 61.75 H 5.35 Br 32.68 Gef. C 61.95 H 5.43 Br 32.98

**15-(4-tert-Butylphenyl)-2,7-dithia[1.8]paracyclophan (6a):** Lösungen von 4.86 g (10 mmol) 4,4'-Bis(brommethyl)-4'-tert-butyltriphenylmethan in 500 ml Toluol sowie von 1.22 g (10 mmol) 1,4-Dimercaptobutan und 0.88 g (0.22 mol) Natriumhydroxid in 500 ml 95proz. Ethanol tropfte man wie bei der **2a**-Synthese in 1000 ml siedendes Ethanol. Nach Aufarbeiten wie bei **2a** und Um-

kristallisieren aus Essigester/Petrolether 2.0 g (45%) **6a**, Schmp. 161–163 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 80 MHz): δ = 0.75–0.95 (m, 4H), 1.33 (s, 9H), 1.6–1.8 (m, 4H), 3.60 (s, 4H), 5.35 (s, 1H), 6.95–7.35 (m, 12H). – MS: *m/e* = 446 (M<sup>+</sup>, 14%), 326 (100), 311 (22), 269 (30) u. a.

C<sub>29</sub>H<sub>34</sub>S<sub>2</sub> (446.7) Ber. C 77.97 H 7.67 S 14.35 Gef. C 78.00 H 7.92 S 14.40

14-(4-*tert*-Butylphenyl)-2,6-dithia[1.7]paracyclophan (**6b**): Darstellung analog **6a** aus 4.86 g (10 mmol) 4,4'-Bis(brommethyl)-4''-*tert*-butyltriphenylmethan und 1.08 g (10 mmol) 1,3-Dimercaptopropan: 0.40 g (9.2%) **6b**, Schmp. 177–178 °C (aus Essigester/Petrolether). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 80 MHz): δ = 0.5–1.0 (m, 2H), 1.35 (s, 9H), 1.55–1.85 (m, 4H), 3.55 (s, 4H), 5.37 (s, 1H), 6.9–7.6 (m, 12H). – MS: *m/e* = 432 (M<sup>+</sup>, 9%), 326 (100), 311 (18), 269 (20) u. a.

C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>S<sub>2</sub> (432.7) Ber. C 77.72 H 7.45 S 14.81 Gef. C 77.61 H 7.77 S 14.82

15-(4-*tert*-Butylphenyl)-2,7-dithia[1.8]paracyclophan-2,2,7,7-tetraoxid (**7a**): 2.0 g (4.47 mmol) **6a** in 50 ml Eisessig wurden mit 10 ml 60proz. Wasserstoffperoxid 24 h bei 20 °C gerührt. Nach Zusatz von 200 ml Wasser filtrierte man den Niederschlag ab, trocknete ihn i. Vak. bei 70–80 °C und kristallisierte aus Eisessig: 2.0 g (87%) **7a**, Schmp. 294–296 °C (Zers.).

C<sub>29</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (510.7) Ber. C 68.20 H 6.71 S 12.55 Gef. C 68.44 H 7.00 S 12.85

14-(4-*tert*-Butylphenyl)-2,6-dithia[1.7]paracyclophan-2,2,6,6-tetraoxid (**7b**): Darstellung analog **7a** aus 2.0 g (4.62 mmol) **6b**: 2.0 g (87%), Schmp. 292–294 °C (Zers.).

C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (496.7) Ber. C 67.71 H 6.49 S 12.90 Gef. C 67.54 H 6.73 S 13.06

13-(4-*tert*-Butylphenyl)[1.6]paracyclophan (**8a**): 300 mg (0.58 mmol) **7a** wurden in einer Pyrolyseapparatur (Reaktionszone 580–600 °C, Verdampfungszone 300–350 °C, 0.1–0.01 Torr) pyrolysiert. Nach Chromatographie an Kieselgel aus Cyclohexan und Kristallisation aus Ethanol 72 mg (32%) **8a**, Schmp. 130.5–132 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 80 MHz): δ = 0–0.5 (m, 4H), 1.1–1.6 (m, 4H), 1.37 (s, 9H), 2.3–2.5 (m, 4H), 5.4 (s, 1H), 6.6–7.8 (m, 12H). – MS: *m/e* = 382 (M<sup>+</sup>, 100%), 367 (8), 325 (15), 255 (14), 236 (18), 221 (10) u. a.

C<sub>29</sub>H<sub>34</sub> (382.6) Ber. C 91.04 H 8.95 Gef. C 91.30 H 9.23

12-(4-*tert*-Butylphenyl)[1.5]paracyclophan (**8b**): Pyrolyse von 300 mg (0.60 mmol) **7b** wie bei der **8a**-Synthese: 40.7 mg (18.3%) **8b**, Schmp. 173–175 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz): δ = (–0.6) bis (–0.3) (m, 2H), 1.0–1.3 (m, 4H), 1.40 (s, 9H), 2.3–2.5 (m, 4H), 5.4 (s, 1H), 6.72 (dd', 2H), 6.76 (dd', 2H), 7.0 (dd', 2H), 7.05 (dd', 2H), 7.47 (dd', 2H), 7.70 (dd', 2H). – MS: *m/e* = 368 (M<sup>+</sup>, 100%), 354 (9), 353 (7), 311 (45), 255 (21), 236 (12), 221 (12) u. a.

C<sub>28</sub>H<sub>32</sub> (368.6) Ber. C 91.24 H 8.75 Gef. C 91.53 H 8.95

15-Hydroxy-15-phenyl-2,7-dithia[1.8]paracyclophan: 3.56 g (8.0 mmol) 4,4'-Bis(brommethyl)-triphenylmethanol [durch Bromierung von 4,4'-Dimethyltriphenylmethanol (s. oben) und anschließende Hydrolyse] in 500 ml Toluol/Ethanol (1:1) sowie 0.97 g (8.0 mmol) 1,4-Dimercapto- butan und 1.2 g (30 mmol) Natriumhydroxid in 500 ml Ethanol tropfte man gleichzeitig wie bei der **2a**-Synthese in 1000 ml siedendes Ethanol. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel i. Vak. und Zusatz von 100 ml Wasser extrahierte man mit 200 ml Toluol. Aus dem getrockneten Extrakt erhielt man durch Abdestillieren des Toluols einen Rückstand, der aus wenig Toluol kristallisiert wurde: 1.1 g (35%), Schmp. 219–220 °C.

C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>OS<sub>2</sub> (406.6) Ber. C 73.84 H 6.44 S 15.76 Gef. C 73.94 H 6.68 S 15.50

15-Hydroxy-15-phenyl-2,7-dithia[1.8]paracyclophan-2,2,7,7-tetraoxid: 1.0 g (2.4 mmol) des vorstehenden Dithiaphans in 50 ml Benzol rührte man nach Zusatz eines Gemischs von 10 ml 60proz. Wasserstoffperoxid und 50 ml Eisessig 24 h bei 20 °C. Das durch Zugabe von 200 ml

Wasser ausgefällte Disulfon trocknete man im Hochvak. bei 80 °C: 0.65 g (56%), Schmp. (Zers.) > 260 °C.

$C_{25}H_{26}O_5S_2$  (470.6) Ber. C 63.80 H 5.56 S 13.62 Gef. C 63.56 H 5.27 S 13.90

*13-Hydroxy-13-phenyl[1.6]paracyclophan (9)*: Pyrolyse des vorstehend beschriebenen Disulfons analog der Darstellung von **1a–d**: 100 mg Disulfon, Reaktionszone 550 °C, Verdampfungszone von 250 auf 400 °C ansteigend, 0.01 Torr. Nach präparativer Schichtchromatographie (Kieselgel-Fertigplatten, Dicke 0.5 mm, Lösungsmittel Toluol) und Kristallisation aus Methanol sehr geringe, wechselnde Ausb. an **9**, identisch mit dem aus 13-Brom-13-phenyl[1.6]paracyclophan erhaltenen Produkt<sup>5)</sup>.

- 
- <sup>1)</sup> II. Mitteil.: *H. A. Staab, K. S. Rao und H. Brunner*, Chem. Ber. **104**, 2634 (1971); I. Mitteil.: *H. A. Staab, H. Brettschneider und H. Brunner*, ebenda **103**, 1101 (1970).
  - <sup>2)</sup> *E. Hückel*, Z. Physik **83**, 632 (1933); Z. Elektrochem. **43**, 827 (1937); *L. Pauling und G. W. Wheland*, J. Chem. Phys. **1**, 362 (1933); weitere Literaturangaben: *H. A. Staab*, Einführung in die theoretische organische Chemie, 4. Aufl., S. 444, Verlag Chemie, Weinheim 1964.
  - <sup>3)</sup> *H. Lankamp, W. Th. Nauta und C. MacLean*, Tetrahedron Lett. **1968**, 249.
  - <sup>4)</sup> Bei den homologen Verbindungen der Reihen **1**, **2** und **3** erhält nach der Phan-Nomenklatur [vgl. *F. Vögtle und P. Neumann*, Tetrahedron **26**, 5847 (1970)] die einatomige Brücke, die das zentrale C-Atom der Triarylmethyl-Einheit bildet, unterschiedliche Ziffern (vgl. Exp. Teil); wir bezeichnen diese Position daher im Allgemeinen Teil einheitlich als „ $\alpha$ -C-Atom“.
  - <sup>5)</sup> *H. A. Staab, Chi Kuo-chen und A. Ruland*, Chem. Ber. **115**, 1765 (1982), nachstehend.
  - <sup>6)</sup> *D. J. Cram und M. F. Antar*, J. Am. Chem. Soc. **80**, 3103 (1958); s. auch *D. J. Cram und J. M. Cram*, Acc. Chem. Res. **4**, 204 (1971).
  - <sup>7)</sup> *A. Ruland und H. A. Staab*, Chem. Ber. **111**, 2997 (1978).
  - <sup>8)</sup> *H. A. Staab und M. Haenel*, Chem. Ber. **106**, 2190 (1973).
  - <sup>9)</sup> *C. Krieger*, unveröffentlicht.
  - <sup>10)</sup> Vgl. *W. Nakamura und M. Oki*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **48**, 2106 (1975).
  - <sup>11)</sup> *C. E. Johnson und F. A. Bovey*, J. Chem. Phys. **29**, 1012 (1958).
  - <sup>12)</sup> S. hierzu *D. J. Cram und L. A. Singer*, J. Am. Chem. Soc. **85**, 1084 (1963).

[346/81]