

Verklammerte Tolane

Martin Bauer^a, Martin Nieger^b, Fritz Vögtle^{*a}

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn^a,
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn^b,
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1

Eingegangen am 24. März 1992

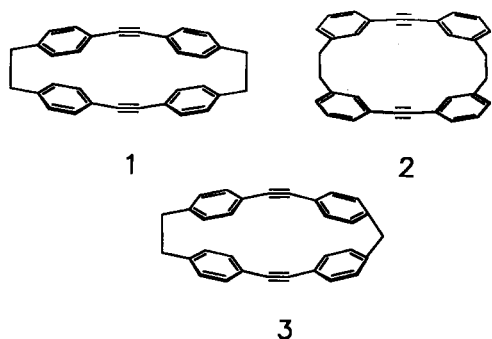
Key Words: Alkynes, strained / Cyclophanes / Cyclopropenyl cation / Tolanophanes / Wittig reaction

Clamped Tolanes

The tolanophanes **1**, **2** and **3** are prepared by Wittig cyclization reactions. The corresponding "stilbenophanes" **21** and **13** are also isolated. The X-ray structure analysis of **1** revealed a bending of the acetylene triple bond by 11 degrees. Attempts

to aim at the "superphane" **23** by reaction with transition metal complex catalysts were unsuccessful; reaction with phenylcarbene lead to the cyclopropenyl cation **22**.

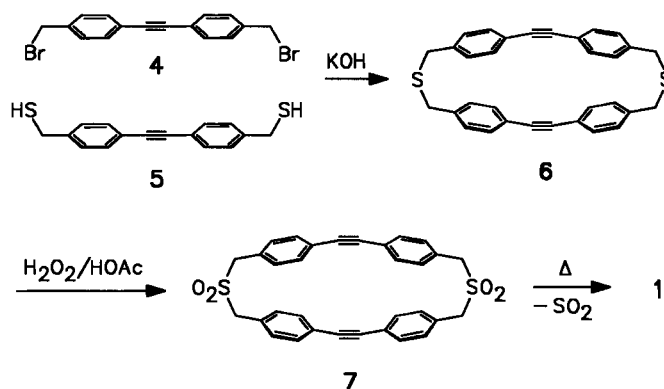
Bei Bisalkinen mit paralleler „face-to-face“-Anordnung der Dreifachbindungen zueinander, die durch starre Gerüste oder in Ringen fixiert sind, stehen meist *intramolekulare* elektronische Wechselwirkungen zwischen den beiden π -Systemen bis hin zur Cyclobutadien-Bildung^[1,2] oder strukturelle Eigenschaften wie beispielsweise die Frage der Abweichung der Acetylen-Brücken von der Linearität im Mittelpunkt des Interesses^[3]. Ist der Abstand zwischen den Dreifachbindungen durch Einbinden in größere Ringgerüste größer, so gewinnen *intermolekulare* Reaktionen an Bedeutung, die oft zu reizvollen Molekülen mit hoher Symmetrie führen^[3,4]. Steigende Ringgröße führt jedoch auch zu mehr konformativer Beweglichkeit, so daß die parallele Anordnung weitgehend verloren geht. Wir berichten hier über Cyclophane des Typs **1–3** („Tolanophane“), von denen sich **1** und **2** als Edukte z.B. für die Synthese vollständig verbrückter „phenyloger“ Phane^[5] durch Übergangsmetall-katalysierte Di- und Trimerisierung anbieten.



1. Darstellung und Eigenschaften

Die erste Darstellung des *para*-substituierten Tolanophans **1** gelang uns^[6] ausgehend von zweifach funktionalisierten Alkinen unter Erhalt der Dreifachbindung während der Cyclisierung und den nachfolgenden Reaktionen: 4,4'-Bis(brommethyl)tolan (**4**)^[6,7] und das entsprechende Dithiol **5** wurden unter Verdünnungsbedingungen zu 2,15-Dithia-[3.3](4,4')tolanophan (**6**) cyclisiert. Nach Oxidation zum schwerlöslichen Disulfon (**7**) mit H_2O_2 /Eisessig konnten

durch Sulfonylpyrolyse in 1–4proz. Ausbeute geringe Mengen des Kohlenwasserstoffs **1** erhalten werden.



Allgemeiner anwendbar, auch zur Darstellung gespannter Tolanophane, ist die im folgenden beschriebene Methode, bei der die Dreifachbindung erst im letzten Schritt entsteht, so daß zunächst nur zu einem relativ spannungsarmen Ring cyclisiert wird und nicht beide Hindernisse, der Ringschluß und die enge Verklammerung, zugleich überwunden werden müssen. Ausgehend von den *para*-substituierten Dialdehyden^[8] **10** und **11** sowie den Diphosphoniumsalzen **8**^[9] und **9**^[10] wurden durch Wittig-Reaktion die Stilbenophane **12**, **13** und **14**^[8] synthetisiert, die nur in ihrer (*Z,Z*)-Form anfielen.

Unter Erhalt dieses Gerüsts wird die Dreifachbindung durch Addition zweier Moleküle Brom zum Tetrabromid und anschließende doppelte HBr-Elimination mit Kalium-*tert*-butylat gebildet. Das eng verklammerte [1.1](4,4')Tolanophan (**15**) konnte jedoch nicht nachgewiesen werden, was wegen der zu erwartenden hohen Ringspannung – nach MMPMI-Berechnungen^[11] sollte hier eine Deformation der Winkel an den *sp*-Kohlenstoffatomen von ca. 30° auftreten – nicht verwundert.

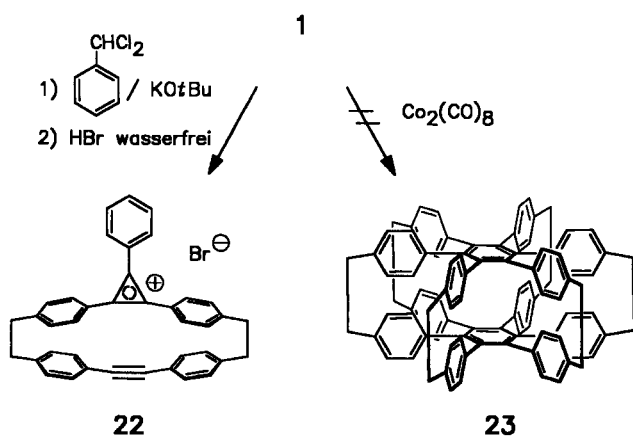
wirkungen zustande kommen. Auf Grund der engen Verklammerung über Ethanobrücken sind die Winkel an den sp^3 -Kohlenstoffatomen C9 und C10 um 11° deformiert und die substituierten aromatischen C-Atome C3 und C14 um ca. 3° bzw. C6 und C11 um ca. 2° aus der Ebene der jeweils übrigen vier unsubstituierten gebogen.

Bei dem unsymmetrischen **3** zeigen die drei sp^3 -Brückenatome im Kristall eine Fehlordnung mit einem Besetzungsfaktor von 0,5, wie es in Abb. 1 b angedeutet ist. Offenbar liegen die keilförmigen Moleküle statistisch fehlgeordnet im Kristall, so daß aus der Röntgenstruktur wegen der scheinbar höheren Symmetrie nur mittlere Werte für Abstände und Winkel abgelesen werden können: Der Abstand der Dreifachbindungen beträgt im Mittel 585 pm, die cisoide Abweichung von der Linearität liegt mit 13° (C8–C9–C10) bzw. 14° (C5–C8–C9) nahe der in **1**.

Modellbetrachtungen und Berechnungen lassen erwarten, daß das zu **1** *meta*-isomere **2** in einer relativ spannungsarmen Konformation vorliegt, in der die beiden Tolan-Einheiten ähnlich wie die beiden Benzolringe im *anti*-[2.2]Metacyclophan^[14] stufenförmig versetzt übereinander angeordnet sind.

3. Reaktionen der Tolanophane

Versuche zur Trimerisierung von **1** in verdünnter Lösung mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und anderen Katalysatoren scheiterten bislang. Nach Oxidation des Produktgemischs zur Dekomplexierung mit Brom konnte lediglich ein Tetrabromstilbenophan in kleinen Mengen gewonnen werden. Modelluntersuchungen zeigen, daß wegen der engen Verklammerung über Ethanobrücken nur einer der zu bildenden Benzolringe entstehen kann. Die Phenylenringe in der Peripherie, die ähnlich wie im Hexaphenylbenzol eine propellerförmige Geometrie einnehmen müssen^[15], verhindern, daß sich die restlichen drei Acetylen-Einheiten genügend annähern können, so daß sie schließlich in einer *intermolekularen* Reaktion ausweichen.



Durch Reaktion von **1** mit Phenylchlorcarben (aus Benzalchlorid und Kalium-*tert*-butylat) und Aufarbeitung mit Bromwasserstoff erhält man das Cyclopropenylbromid **22**. Im Gegensatz zum freien Triphenylcyclopropenylkation, in dem die Phenylringe wegen sterischer Behinderung der *ortho*-Wasserstoffatome um durchschnittlich 14° propeller-

artig aus der Ebene des Dreirings herausgedreht sind^[16], ragen hier nach Modellbetrachtungen die beiden zum Phangerüst gehörenden *para*-Phenylenringe weitaus stärker aus der Ebene heraus, während der unverklammerte Phenylrest wegen des größeren Raumangebots einen kleineren Winkel zum Dreiring bildet. Zumindest die fehlende Mesomerie spiegelt sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wider: Die zum Phangerüst gehörenden Aromaten-H-Signale erscheinen bei $\delta = 7.10$ und 8.03 und sind damit gegenüber denen des Triphenylcyclopropenylkations, die bei $\delta = 8.05$ und 8.66 absorbieren, deutlich hochfeldverschoben.

Wir schließen aus diesen Befunden, daß **1** etwas zu starr ist, als daß eng verklammerte, vollständig verbrückte Phane wie **23** direkt synthetisiert werden könnten, doch sollte schon die Aufweitung der Brücke um eine Methylengruppe genügend Flexibilität für solche hochsymmetrischen Moleküle ergeben. Das entsprechende [3.3]Tolanophan sollte nach der hier beschriebenen Strategie gut zugänglich sein. Für eine Verbrückung von **1** mit einem länger-kettigen Dicarben zu einem vollständig verbrückten Cyclopropenyllophan dürfte jedoch genügend Raum vorhanden sein. Das wesentlich weniger starre **2** bietet sich insbesondere für Trimerisierungen zum *meta*-Isomeren von **23** an, da die *meta*-Phenylenringe durch Drehung senkrecht zum hexasubstituierten Benzol ausweichen können.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Mikroskopheiztisch (Reichert), unkorrigiert. – MS: MS-30, MS-50 (AEI), Concept 1H (Kratos). – $^1\text{H-NMR}$: WP-60 (60 MHz), WH-200 (200 MHz), Aspect 2000 (250 MHz) (Bruker Physik AG). – $^{13}\text{C-NMR}$: WH-90 (22.63 MHz), WH-200 (50.32 MHz), Aspect 2000 (62.90 MHz) (Bruker Physik AG). – IR: Unicam-SP-1100-IR-Spektrometer (Pye Unicam). – UV/Vis: Spectrometer Cary 219 (Varian Associates). – Chromatographie: Kieselgel 0.063–0.100 mm (Merck). – CHN-Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Instituts für Organische Chemie und Biochemie, Universität Bonn.

4,4'-Tolandiylbis(methanthiol)^[6] (**5**): 1.82 g (5.0 mmol) 4,4'-Bis-(brommethyl)tolan (**4**)^[6,7] und 0.91 g (12 mmol) Thioharnstoff werden 5 h in 30 ml absol. Ethanol unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird filtriert und der farblose Feststoff in 30 ml 5 N Natronlauge unter Schutzgas 2 h zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird anschließend mit 100 ml Wasser verdünnt und mit HCl angesäuert. Der farblose Niederschlag wird nach Filtrieren, Waschen und Trocknen chromatographisch mit Chloroform gereinigt; Ausb. 0.99 g (73%), Schmp. $134\text{--}135^\circ\text{C}$; $R_f = 0.88$ (CHCl_3). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.80$ (t, $^3J = 7$ Hz, 2H, SH), 3.75 (d, $^3J = 7$ Hz, 4H, CH_2), 7.38 (A_2B_2 , $^3J = 8$ Hz, 8H, ArH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.90 MHz, CDCl_3): $\delta = 28.88$ (CH_2), 89.32 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 121.98 (C_{ar}), 121.98 (C_{ar}), 128.15, 131.93 (beide C_{ar}H), 141.38 (C_{ar}). – MS (70 eV): m/z (%) = 270.0537 (46, ber. 270.0537) [M^\oplus], 237 (100) [$\text{M}^\oplus - \text{SH}$], 204 (66), 102 (20).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{S}_2$ (270.4) Ber. C 71.07 H 5.22 Gef. C 70.80 H 5.18

2,19-Dithia[3.3](4,4')tolanophan^[6] (**6**): In einer Zwei-Komponenten-Verdünnungsapparatur wird eine Lösung von 1.09 g (3.0 mmol) **4** und 0.81 g (3.0 mmol) **5** in 250 ml Benzol unter Ar synchron mit einer Lösung von 1.20 g (8.0 mmol) Cäsiumhydroxid in 250 ml absol. Ethanol innerhalb von 6 h zu 500 ml siedendem Benzol getropft. Man läßt noch 1 h sieden, dann über Nacht auf Raumtemperatur abkühlen und filtriert. Das Filtrat wird zur Trockne

eingengt, mit Wasser gewaschen, in Chloroform aufgeschlämmt und über Kieselgel filtriert. Schließlich wird unter Schutzgas aus Benzol umkristallisiert; Ausb. 391 mg (28%). Schmp. $> 320^{\circ}\text{C}$; $R_f = 0.72$ (Toluol). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.60$ (s, 8H, CH_2), 7.22 (d, $^3J = 8$ Hz, 8H, ArH), 7.5 (d, $^3J = 8$ Hz, 8H, ArH). — MS (70 eV): m/z (%) = 472.1324 (100, ber. 432.1319) [M^{\oplus}], 235 (38), 205 (96).

$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{S}_2$ (472.7) Ber. C 81.32 H 5.12 Gef. C 81.45 H 5.41

2,19-Dithia[3.3](4,4')tolanophan-2,2,19,19-tetroxid^[6] (7): 236 mg (0.5 mmol) **6** werden in einem Gemisch aus 10 ml Eisessig und 5 ml Toluol zum Sieden erhitzt und mit 1 ml 30proz. H_2O_2 versetzt. Nach jeweils 1 h wird noch zweimal 1 ml zugegeben und nach insgesamt 3 h läßt man abkühlen, filtriert, wäscht den schwerlöslichen Rückstand mit Eisessig und trocknet i. Vak.; Ausb. 247 mg (92%), Zers. ab 295°C . — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1320$ cm^{-1} (m), 1270 (m), 1135 (s), 890 (m), 535 (m). — MS (70 eV): m/z (%) = 536.1121 (2, ber. 536.1116) [M^{\oplus}], 504 (1) [$\text{M}^{\oplus} - \text{SO}_2$], 408 (58) [$\text{M}^{\oplus} - 2 \text{SO}_2$], 204 (100).

[2.2](4,4')Tolanophan (**1**) durch Pyrolyse^[6]: In einer Pyrolyseapparatur^[17] wird das fein gepulverte **7** in 20–40-mg-Portionen pyrolysiert. Das Pyrolysat wird mit Chloroform extrahiert, der eingedampfte Extrakt chromatographisch mit Benzol/Petroether (1:4) gereinigt und aus Cyclohexan umkristallisiert; Ausb. 20 mg (4.6%), weitere analytische Daten s. unten.

1,2-Ethandiylbis(3-benzaldehyd) (**18**): Zu einer Lösung von 6.80 g (20 mmol) 1,2-Bis(3-bromphenyl)ethan (**17**)^[12] in 300 ml absol. Benzol gibt man 50 ml (80 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithiumlösung in Hexan und rührt 5 h bei 50°C . Nach Abkühlen auf Raumtemperatur versetzt man die Suspension mit 11.30 g (100 mmol) *N*-Formylpiperidin, läßt noch 2 h Rühren und säuert unter heftigem Rühren mit HCl an. Nach 30 min werden die Phasen getrennt, die organische wird mit verd. wäßrigem HCl und Wasser gewaschen und nach Trocknen mit MgSO_4 eingengt. Das gelbliche Öl wird chromatographisch mit Dichlormethan gereinigt; Ausb. 3.10 g (65%), Schmp. 54°C ; $R_f = 0.19$ (CH_2Cl_2). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1705$ cm^{-1} (s), 1595 (m), 1240 (m), 1165 (m), 810 (m), 700 (m), 660 (m). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.00$ (s, 4H, CH_2), 7.35–7.47 (m, 4H, ArH), 7.66–7.72 (m, 4H, ArH), 9.94 (s, 2H, CHO). — $^{13}\text{C-NMR}$ (60.28 MHz, CDCl_3): $\delta = 37.12$ (CH_2), 128.01 (CH), 129.04 (CH), 129.17 (CH), 134.67 (CH), 136.54 (C_q), 142.08 (C_q), 192.32 (CHO). — MS (70 eV): m/z (%) = 238.1000 (22, ber. 238.0994) [M^{\oplus}], 220 (7) [$\text{M}^{\oplus} - \text{H}_2\text{O}$], 119 (100), 91 (54).

1,2-Ethandiylbis(3-benzylalkohol) (**19**)^[12]: Zu einer Suspension von 0.45 g (12 mmol) LiAlH_4 in 100 ml absol. Ether wird eine Lösung von 4.50 g (18.9 mmol) **18** in 100 ml Ether zügig zugetropft und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird mit wenig Essigester, dann mit Wasser und verd. H_2SO_4 hydrolysiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und nach Trocknen mit MgSO_4 zur Trockene eingengt; Ausb. 4.25 g (93%), Schmp. $52-55^{\circ}\text{C}$.

1,2-Bis[3-(brommethyl)phenyl]ethan (**24**): Die Darstellung aus **19** und Bromwasserstoffsäure erfolgt wie in der Literatur^[12] beschrieben.

(1,2-Ethandiyl-3,3'-dibenzyl)bis(triphenylphosphoniumbromid) (**20**): 3.68 g (10 mmol) 1,2-Bis[3-(brommethyl)phenyl]ethan (**24**) und 6.29 g (24 mmol) Triphenylphosphan werden in 100 ml absol. Benzol gelöst und 5 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wird filtriert und der farblose Niederschlag aus Ethanol umkristallisiert; Ausb. 7.70 g (86%), Schmp. $> 320^{\circ}\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CD_3OD): $\delta = 2.5$ (s, 4H, CH_2CH_2), 4.92 (d, $^2J_{\text{H,P}} = 14$ Hz, 4H, CH_2P), 6.6–7.15 (m, 8H, ArH), 7.6–7.95 (m, 30H, ArH). — MS (FAB+, *m*-NBA): m/z = 811 [$\text{M}^{\oplus} - \text{Br}$], 731 [$\text{M}^{\oplus} - \text{Br} - \text{HBr}$].

(Methandiyl-4,4'-dibenzyl)bis(triphenylphosphoniumbromid) (**8**): Die Darstellung erfolgt analog aus 4,4'-Bis[(brommethyl)phenyl]methan^[18] wie vorstehend beschrieben; Ausb. 7.76 g (88%), Schmp. 288°C . — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CD_3OD): $\delta = 3.9$ (s, 2H, CH_2), 5.02 (d, $^2J_{\text{H,P}} = 14$ Hz, 4H, CH_2P), 6.75–7.25 (m, 8H, ArH), 7.45–8.1 (m, 30H, ArH). — MS (FAB+, *m*-NBA): m/z = 797 [$\text{M}^{\oplus} - \text{Br}$], 717 [$\text{M}^{\oplus} - \text{Br} - \text{HBr}$].

Allgemeine Darstellung der Stilbenophane 12–14: 8.0 mmol des entsprechenden Dialdehyds^[9] **10** oder **11** und 8.0 mmol des entsprechenden Diphosphoniumbromids **8** oder **9** werden unter N_2 in 250 ml DMF suspendiert und auf -35°C gekühlt. Zu dieser Mischung tropft man 34 ml einer 0.5 M Lithiummethanolatlösung so langsam zu, daß die orange Farbe des sofort entstehenden Ylids vor Zugabe des nächsten Tropfens nahezu vollständig verschwunden ist. Nach Zugabe von ca. 15 ml bleibt eine blaßgelbe Färbung bestehen, die restliche Menge wird aber mit gleichbleibender Geschwindigkeit zugetropft (Gesamtdauer ca. 3 h). Nach beendeter Zugabe läßt man auf 10°C erwärmen, gibt 250 ml Eis/Wasser hinzu und extrahiert die entstandene Suspension mit viel Ether (ca. 3×250 ml). Die organische Phase wird mehrmals mit Wasser gewaschen, nach Trocknen mit MgSO_4 vollständig eingengt und an Kieselgel mit Tetrachlormethan chromatographiert (erste Fraktion). Man erhält einen farblosen Feststoff.

(Z,Z)-[1.1](4,4')Stilbenophan [(Z,Z)-[2.1.2.1]Paracyclophan-1,16-dien, 12]: Ausb. 190 mg (6.2%), Schmp. 208°C ; $R_f = 0.56$ (CCl_4). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1510$ cm^{-1} (s), 1420 (m), 1120 (m), 900 (s), 840 (s), 815 (s), 680 (m), 485 (m). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.85$ (s, 4H, CH_2), 6.65 (s, 4H, C=CH), 6.8 (s, 16H, ArH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (22.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 40.6$ (CH_2), 129.0, 129.1 (beide C_{arH}), 131.2 (C=C), 135.7 und 140.7 (beide C_q). — MS (70 eV): m/z (%) = 384.1883 (100) ber. 384.1878 [M^{\oplus}], 206 (78), 191 (36).

$\text{C}_{30}\text{H}_{24}$ (384.5) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 93.51 H 6.25

(Z,Z)-[2.1](4,4')Stilbenophan [(Z,Z)-[2.2.2.1]Paracyclophan-1,17-dien, 13]: Durch Reaktion von Dialdehyd **11** mit Phosphoniumsalz **8**; Ausb. 170 mg (5.3%), Schmp. $178-180^{\circ}\text{C}$; $R_f = 0.43$ (CCl_4). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.83$ (s, 4H, CH_2CH_2), 3.93 (s, 2H, Ar_2CH_2), 6.54 und 6.68 (jeweils d, $^3J_{\text{cis}} = 11.8$ Hz, 1H, C=CH), 6.75, 6.88, 6.94 und 7.07 (jeweils d, $^3J = 8.1$ Hz, 4H, ArH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3): $\delta = 36.9$ (CH_2CH_2), 41.0 (Ar_2CH_2), 128.7, 128.87, 128.94, 129.2 (alle C_{arH}), 130.0 und 130.7 (beide C=CH), 134.9, 135.7, 140.5, 140.8 (alle C_q). — MS (70 eV): m/z (%) = 398 (100) [M^{\oplus}], 207 (21), 199 (31) [$\text{M}^{2\oplus}$], 191 (22).

$\text{C}_{31}\text{H}_{26}$ (398.55) Ber. C 93.42 H 6.58 Gef. C 93.55 H 6.39

[2.2](3,3')Stilbenophan (**21**): Zu einer Suspension von 1.13 g (4.76 mmol) Dialdehyd **18** und 4.25 g (4.76 mmol) Phosphoniumsalz **20** in 200 ml DMF werden bei Raumtemperatur innerhalb von 45 min 23 ml (11.5 mmol) einer 0.5 M ethanolschen Lithiummethanolatlösung getropft. Nach weiteren 15 min wird wie bei der Synthese der analogen parasubstituierten Phane aufgearbeitet. Man erhält zwei Fraktionen mit R_f -Werten 0.49 und 0.41 mit einer Gesamtausbeute von 690 mg. Bei der zuerst eluierten handelt es sich um das (Z,Z)-Isomer: Ausb. 385 mg (20%), Schmp. $33-35^{\circ}\text{C}$ (Ether); $R_f = 0.49$ (CCl_4). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3060$ cm^{-1} (m), 2970 (m), 1610 (m), 1590 (m), 710 (s), 700 (s). — UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 228 (4.537), 284 (4.178). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.70$ (s, 8H, CH_2), 6.57 (s, 4H, C=CH), 7.00 (m, 8H), 7.13 (m, 8H) (alle ArH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (60.28 MHz, CDCl_3): $\delta = 37.59$ (CH_2), 127.92 (2 CH), 128.85 (2 CH), 130.73 (CH), 137.66 (C_q), 141.54 (C_q). — MS (70 eV): m/z (%) = 412.2173 (100) ber. 412.2191 [M^{\oplus}], 105 (37), 91 (14).

Darstellung der Tetrabromcyclophane 12a–14a und 21a: Zu einer Lösung von 0.3 mmol (115–124 mg) des entsprechenden Cy-

clophandiens **12–14** oder des Isomerengemisches von **21** in 10 ml Chloroform tropft man bei Raumtemperatur in einem abgedunkelten Kolben mit einer Pipette gerade soviel einer Lösung von 1 g Brom in 5 ml Chloroform zu, daß eine gelbe Färbung durch überschüssiges Brom erhalten bleibt. Man läßt insgesamt 30 min rühren, engt i. Vak. zur Trockene ein und wäscht den Rückstand mit wenig Petrolether. Die Ausbeute an farblosem Feststoff ist in allen Fällen nahezu quantitativ.

[2.2](4,4') Tolanophan ([2.2.2.2]Paracyclophan-1,17-diin, 1) durch Eliminierung: 540 mg (0.74 mmol) des Tetrabromids **14a** werden mit 2.0 g (18 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 20 ml *tert*-Butylalkohol 4 h unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß erhitzt. Anschließend wird die Suspension in 200 ml Wasser eingerührt und mit wenig Salzsäure angesäuert. Es wird filtriert und der blaßgelbe Rückstand nach Waschen mit Wasser und Trocknen zweimal aus Tetrachlormethan umkristallisiert; Ausb. 148 mg (49%), Schmp. 327–329°C; $R_f = 0.22$ (CCl₄). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2970$ cm⁻¹ (m), 1520 (m), 825 (s), 735 (m), 560 (s). – UV (Cyclohexan): λ_{\max} (lg ϵ) = 284 nm (3.789), 303 (3.391), 314 (3.375). – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.98$ (s, 8H, CH₂), 6.65 und 6.99 (jeweils d, ³J = 8 Hz, 8H, ArH). – ¹³C-NMR (22.6 MHz, CDCl₃): $\delta = 35.4$ (CH₂), 91.8 (C≡C), 121.0, 129.6, 130.5, 139.9 (C_{ar}). – MS (70 eV): m/z (%) = 408.1895 (100) ber. 408.1878 [M⁺], 204 (75).

C₃₂H₂₄ (408.5) Ber. C 94.08 H 5.92 Gef. C 93.92 H 5.78

[2.1](4,4') Tolanophan ([2.2.2.1]Paracyclophan-1,17-diin, 3): 165 mg (0.41 mmol) des unsymmetrischen Tetrabromstilbenophans **13a** werden wie vorstehend bei der Synthese von **1** beschrieben, mit 1.0 g (9 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 10 ml *tert*-Butylalkohol umgesetzt. Der Rückstand wird nach dem Trocknen jedoch erst an Kieselgel mit Tetrachlormethan chromatographiert, dann erst aus Tetrachlormethan umkristallisiert. Man erhält einen farblosen Feststoff; Ausb. 40 mg (24%), Schmp. nicht unter 360°C; $R_f = 0.68$ (CCl₄). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2970$ cm⁻¹ (m), 1520 (m), 825 (s), 735 (m), 565 (m). – UV (Cyclohexan): λ_{\max} (lg ϵ) = 291 nm (4.238). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.98$ (s, 4H, CH₂CH₂), 3.82 (s, 2H, Ar₂CH₂), 6.72 (d, ³J = 8.2 Hz, 4H), 6.97 (d, ³J = 8.4 Hz, 4H), 7.00 (d, ³J = 8.2 Hz, 4H), 7.08 (d, ³J = 8.4 Hz, 4H) (alle ArH). – ¹³C-NMR (62.8 MHz, CDCl₃): $\delta = 34.8$ (CH₂CH₂), 43.8 (Ar₂CH₂), 93.7 und 97.0 (C≡C), 121.1 und 122.4 (beide C_q), 127.8, 129.2, 130.4, 131.1 (alle C_{ar}H), 139.4 und 144.5 (beide C_q). – MS (70 eV): m/z (%) = 394 (100) [M⁺], 202 (12), 197 (43).

C₃₁H₂₂ (394.5) Ber. C 94.38 H 5.62 Gef. C 94.13 H 5.98

[2.2.2.1]Paracyclophan-9-en-1,17-diin (**16**) wurde als zweite Fraktion mit CCl₄ eluiert; Ausb. <3 mg, Schmp. nicht unter 360°C; $R_f = 0.53$ (CCl₄). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 3.80$ (s, 2H, CH₂), 6.76 (d, ³J = 8.2 Hz, 4H, ArH), 6.87 (s, 2H, HC=CH), 7.04 (d, ³J = 8.3 Hz, 4H), 7.06 (d, ³J = 8.2 Hz, 4H), 7.13 (d, ³J = 8.3 Hz, 4H) (alle ArH). – MS (70 eV): m/z (%) = 392.1571 (100) ber. 392.1565 [M⁺], kaum Fragmentierung.

[2.2](3,3') Tolanophan (**2**): 680 mg (0.93 mmol) des entsprechenden rohen Tetrabromids **21a** werden wie bei der Synthese des analogen **1** beschrieben, mit 2.2 g Kalium-*tert*-butylat umgesetzt. Umkristallisiert wird aus Cyclohexan; Ausb. 292 mg (77%), Schmp. 184°C; $R_f = 0.33$ (CCl₄). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1610$ cm⁻¹ (m), 1490 (m), 800 (s), 785 (s), 700 (s), 695 (s). – UV (Cyclohexan): λ_{\max} (lg ϵ) = 271 nm (4.446), 277 (4.449), 304 (4.170). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.95$ (s, 8H, CH₂), 7.03 (s, br., 4H), 7.14 (m, 4H), 7.23 (m, 8H) (alle ArH). – ¹³C-NMR (60.28 MHz, CDCl₃): $\delta = 36.13$ (CH₂), 89.19 (C≡C), 122.76 (C_q), 128.54 (CH), 128.85 (CH), 133.23 (CH), 140.87 (C_q). – MS (70 eV): m/z (%) = 408.1876 (100) ber. 408.1878 [M⁺], 204 (14) [M²⁺], 202 (27).

C₃₂H₂₄ (408.54) Ber. C 94.08 H 5.92 Gef. C 93.68 H 6.13

26-Phenyl[2](1,4)benzeno[2](1,4)benzeno[2](1,4)benzeno[0]-cyclopropenylio[0](1,4)benzenophan-9-*inbromid* (**22**): 200 mg (0.49 mmol) des Tolanophans **1** und 0.27 g (2.4 mmol) Kalium-*tert*-butylat werden in 10 ml absol. Benzol unter Ar suspendiert und tropfenweise mit 0.19 g (1.2 mmol) Benzalchlorid in 2 ml Benzol versetzt. Man erhitzt 3 h unter Rückfluß, verdünnt mit weiteren 20 ml Benzol und schüttelt zweimal mit Wasser aus. Die organische Phase wird nach Trocknen mit MgSO₄ eingengt und der Rückstand an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert. Die Fraktion mit einem R_f -Wert um 0.81 wird eingengt, in 10 ml absol. Benzol gelöst und durch die Lösung ein langsamer, trockener Bromwasserstoffstrom geleitet. Nach kurzer Zeit fällt ein farbloser Feststoff aus. Wenn keine weitere Fällung mehr zu beobachten ist, wird zentrifugiert, der Niederschlag mit wenig trockenem Ether gewaschen und getrocknet; Ausb. 53 mg (19%), Zers. ab. ca. 250°C unter Schwarzfärbung, ohne bis 315°C zu schmelzen. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2970$ cm⁻¹ (w), 2900 (w), 1615 (m), 1415 (s), 1200 (m), 825 (w), 565 (w). – ¹H-NMR (250 MHz, CD₃CN): $\delta = 3.09$ (A,A',B,B', 8H, CH₂), 6.76 und 7.03 (jeweils d, ³J = 8.5 Hz, 4H, H_{Tolan}), 7.10 (d, ³J = 8.1 Hz, 4H, H_{Phan}), 7.90 (m, 2H, 3'-H, 5'-H), 8.03 (d, ³J = 8.1 Hz, H_{Phan}) und 8.04 (m, 4'-H) (zusammen 5H), 8.54 (m, 2H, 2'-H, 6'-H). – ¹³C-NMR (62.90 MHz, CD₃CN): $\delta = 36.0$, 37.1 (CH₂), 93.4 (C≡C), 117.1, 120.5, 129.2, 130.2, 131.0, 134.9, 135.9, 137.7,

Tab. 1. Kristallographische Daten der Phane 1 und 3

	1	3
Kristall-Parameter		
Empirische Formel	C ₃₂ H ₂₄	C ₃₁ H ₂₂
Farbe	farblose Prismen	farblose Platten
Dimensionen [mm]	0.6 · 0.8 · 0.9	0.25 · 0.7 · 0.7
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)	P2 ₁ /c (Nr. 14)
a [pm]	1105.7(1)	1183.8(3)
b [pm]	882.2(1)	879.6(1)
c [pm]	1202.9(1)	1160.7(2)
β [°]	101.67(1)	108.83(1)
Volumen [nm ³]	1.1487(2)	1.144(1)
Z	2	2
Molmasse	408.5	394.5
ρ (ber.) [g·cm ⁻³]	1.181	1.145
μ (Mo-K α) [mm ⁻¹]	0.062	0.065
F(000)	432	416
Strukturlösung		
Gewichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0003F^2$	$w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0005F^2$
gemessene Reflexe	2277	2281
unabhängige Reflexe	2023	2021
beobachtete Reflexe	1701 [F > 4 σ (F)]	1066 [F > 3 σ (F)]
verfeinerte Parameter	146	139
R	0.036	0.073
R _w	0.043	0.076
Restelektronendichte		
max./min. [eÅ ⁻³]	0.12/-0.11	0.24/-0.20
Extinktionskorrektur	$\chi = 0.0092$ (10)	-
Meßparameter		
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD4	Siemens R3m/V
Strahlung	Mo-K α ($\lambda = 71.073$ pm)	
Temperatur [K]	298	293
Monochromator	Graphit	Graphit
Scan-Typ	ω - θ	ω
Scan-Bereich	4° < 2 θ < 50°	3° < 2 θ < 50°
	-13 ≤ h ≤ 12	0 ≤ h ≤ 14
	0 ≤ k ≤ 10	-10 ≤ k ≤ 0
	0 ≤ l ≤ 14	-13 ≤ l ≤ 13

140.4 (alle C_{ar}), 152.3 und 153.3 (beide C_{ar}^{\oplus}). – MS (FAB+, *m*-NBA): m/z (%) = 497.2 (100) [M^{\oplus} – Br], kaum Fragmentierung.

$C_{39}H_{29}Br$ (577.6) Ber. C 81.10 H 5.06 Gef. C 81.06 H 5.14

Versuch zur Trimerisierung des [2.2](4,4')Tolanophans **1** zum „phenylogenen“ Superphan **23**: 90 mg (0.22 mmol) des Tolanophans **1** werden unter Erwärmen in 250 ml entgastem Dioxan unter Ar gelöst und innerhalb von 3 h eine Lösung von 230 mg (0.67 mmol) Dikobaltoctacarbonyl in 60 ml Dioxan zugetropft. Man erhitzt noch 1 h zum Sieden, destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab und nimmt den Rückstand in Dichlormethan auf. Der Dichlormethan-Extrakt wird mit 220 mg (1.4 mmol) Brom versetzt und nach 10 min zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird an Kieselgel mit Tetrachlormethan chromatographiert. Man erhält einen farblosen Feststoff, der als nachfolgend beschriebene Tetrabromverbindung identifiziert wird: 9,10,25,26-Tetrabrom[2.2](4,4')stilbenophan (1,2,17,18-Tetrabrom[2.2.2.2]paracyclophan-1,17-dien, **25**): Ausb.

Tab. 2. Atomkoordinaten [10^{-4}] und Koeffizienten U_{eq} [10 pm^2] der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren der Nicht-Wasserstoffatome von **1** und **3** mit den Standardabweichungen der letzten Stellen in Klammern, berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Molekül 1				
C(2)	4655(1)	1057(2)	3525(1)	54(1)
C(3)	3974(1)	-62(2)	2683(1)	47(1)
C(4)	3363(1)	-1312(2)	3003(1)	52(1)
C(5)	2550(1)	-2144(2)	2217(1)	53(1)
C(6)	2322(1)	-1756(2)	1069(1)	51(1)
C(7)	2999(1)	-564(2)	741(1)	62(1)
C(8)	3809(1)	252(2)	1534(1)	58(1)
C(9)	1355(1)	-2407(2)	232(1)	57(1)
C(10)	502(1)	-2698(2)	-521(1)	56(1)
C(11)	-524(1)	-2738(2)	-1460(1)	51(1)
C(12)	-1534(1)	-3696(2)	-1530(1)	56(1)
C(13)	-2553(1)	-3538(2)	-2396(1)	57(1)
C(14)	-2602(1)	-2433(2)	-3226(1)	52(1)
C(15)	-1562(1)	-1542(2)	-3184(1)	61(1)
C(16)	-551(1)	-1667(2)	-2318(1)	62(1)
C(17)	-3774(1)	-2060(2)	-4056(1)	61(1)
Molekül 3				
C(1)[a]	780(9)	3448(11)	1423(9)	74(3)
C(1') [a]	363(9)	3886(11)	1749(9)	85(3)
C(1'') [a]	993(8)	3019(11)	1039(9)	81(3)
C(2)	2132(4)	2576(5)	1798(4)	81(2)
C(3)	3046(4)	3155(7)	1477(4)	106(3)
C(4)	4203(5)	2883(7)	2156(5)	114(3)
C(5)	4483(4)	2000(5)	3193(4)	81(2)
C(6)	3546(5)	1278(5)	3445(4)	86(2)
C(7)	2381(4)	1570(5)	2728(5)	91(2)
C(8)	5659(4)	2063(5)	4064(5)	89(2)
C(9)	6549(5)	2412(5)	4828(4)	87(2)
C(10)	7497(4)	3155(5)	5770(5)	81(2)
C(11)	8154(5)	4329(6)	5491(5)	101(3)
C(12)	8834(4)	5276(6)	6368(5)	97(3)
C(13)	8924(3)	5087(5)	7558(5)	84(2)
C(14)	8378(4)	3849(5)	7867(4)	89(2)
C(15)	7678(3)	2874(5)	7000(4)	84(2)

[a] Besetzungsfaktor (s. o. f.) = 0.5

4.8 mg (3.0%), Schmp. 283 °C; R_f = 0.73 (CCl_4). – 1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.80 (s, 8H, CH_2), 6.64 und 7.03 (jeweils d, 3J = 8 Hz, 8H). – ^{13}C -NMR (50.3 MHz, $CDCl_3$): δ = 36.3 (CH_2), 125.6, 128.9, 129.8, 137.1, 141.9. – MS (70 eV): m/z (%) = 724 (6) [M^{\oplus}], 645 (3) [M^{\oplus} – Br], 566 (8) [M^{\oplus} – 2 Br], 408 (45) [M^{\oplus} – 4 Br], 204 (100).

$C_{32}H_{24}Br_4$ (728.2) Ber. C 52.78 H 3.32 Gef. C 52.60 H 3.11

Röntgenstrukturanalyse von **1** und **3**: Von beiden Verbindungen konnten durch Kristallisation aus Toluol Einkristalle erhalten werden. Die kristallographischen Daten und Atomkoordinaten sind in Tab. 1 und 2 aufgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm SHELXTL-Plus^[19] nach direkten Methoden. Die Kohlenstoffatome wurden außer den sp^3 -Brückenatomen in **3** anisotrop, die Wasserstoffatome mit einem Riding-Modell verfeinert.

Weitere Daten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56324, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [1] H. A. Staab, B. Draeger, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 2320–2333 und vorausgehende Mitteilungen der Serie „Intramolekulare Wechselwirkungen zwischen Dreifachbindungen“.
- [2] D. J. Cram, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2518–2524.
- [3] Übersicht: R. Gleiter, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 29–46; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 27–44.
- [4] A. J. Hubert, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 13–14. – R. Gleiter, M. Karcher, M. L. Ziegler, B. Nuber, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 195–198.
- [5] F. Vögtle, *Reizvolle Moleküle der Organischen Chemie*, Teubner Verlag, Stuttgart, **1989**, Kap. 1.4.
- [6] M. Herzhoff, Dissertation, Universität Bonn, **1980**.
- [7] I. Raston, O. Wennerström, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **1982**, *36*, 655–660.
- [8] T. Reichstein, R. Oppenauer, *Helv. Chim. Acta* **1933**, *16*, 1373–1380.
- [9] Als Dichlorid bereits beschrieben: A. A. Vansheidt, M. G. Krakovyak, *Vysokomolekul. Soedin.* **1963**, *5*, 805–810.
- [10] B. Thulin, O. Wennerström, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **1983**, *37*, 297–301.
- [11] MMPMI Version 1.0 **1985**, MM2 & P1 (QCPE 395 + 318).
- [12] W. S. Lindsay, P. Stokes, L. G. Humber, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 943–949.
- [13] D. Tanner, O. Wennerström, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 2313–2316.
- [14] F. Vögtle, *Cyclophan-Chemie*, Teubner Verlag, Stuttgart, **1990**, Kap. 2.2.
- [15] J. C. J. Bart, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1968**, *24*, 1277–1287. – D. Gust, A. Patton, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 8175–8181.
- [16] M. Sundaralingam, L. H. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 198–204.
- [17] F. Vögtle, L. Rossa, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 534–549; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 515–530.
- [18] H. Steinberg, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5388–5391.
- [19] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS 1989*, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.

[141/92]

CAS-Registry-Nummern

1: 142421-15-6 / **2**: 142421-16-7 / **3**: 142421-17-8 / **4**: 5140-98-7 / **5**: 142421-18-9 / **6**: 142421-19-0 / **7**: 142421-20-3 / **8**: 142421-21-4 / **9**: 88579-95-7 / **10**: 67-37-8 / **11**: 1220-08-2 / **12**: 142421-22-5 / **12a**: 142421-29-2 / **13**: 142421-23-6 / **13a**: 142421-30-5 / **14**: 79238-91-8 / **14a**: 142599-48-2 / **16**: 142421-24-7 / **17**: 82732-03-4 / **18**: 142421-25-8 / **19**: 108843-01-2 / **20**: 142421-26-9 / **21**: 142421-27-0 / **21a**: 142421-31-6 / **22**: 142437-54-5 / **23**: 142421-28-1 / **24**: 121262-86-0 / **25**: 142421-32-7 / Benzalchlorid: 100-44-7 / 4,4'-Bis[(bromomethyl)phenyl]methan: 16980-01-1