

Auf dem Weg zu makrocyclischen *para*-Phenylenen

Rolf Friederich^a, Martin Nieger^b und Fritz Vögtle^{*a}

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

Eingegangen am 8. März 1993

Key Words: Cyclohexanes / Cyclohexanones / Cyclophanes / Macrocycles / Paracyclophanes

On the Way to Macroyclic *para*-Phenylenes

Strategies are presented to synthesize the hitherto unknown $[0_n]$ Paracyclophanes **1**. Open chain belt-type molecules based on 1,4-connected carbocyclic six-membered rings were prepared. Functionalization of the outer rings in 4-position is the prerequisite for cyclization or lengthening of the molecular belts. In order to obtain the macrocyclic target molecules **1**,

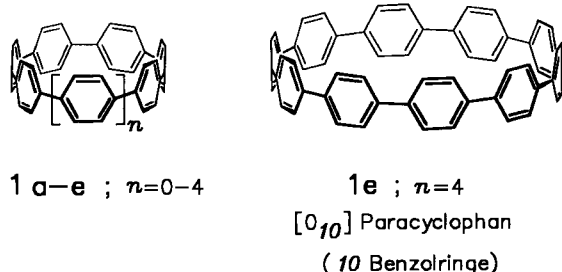
well preorganized *cis*-isomers of 1,4-disubstituted cyclohexanes were prepared. X-ray structural analyses reveal the static stereochemistry of the intermediates **8**, **9**, **17**, **18**, and **24**. The macrocyclic hydrocarbon **29** containing five cyclohexylidene units was detected.

Die bisher unbekannt makrocyclischen *para*-Phenylene **1** sind ein lohnendes Forschungsziel^[1]. Abgesehen von der synthetischen Herausforderung sind diese aufgrund ihrer Symmetrie reizvollen Ringverbindungen^[2] wegen der zwangsläufigen Wannendeformation der Benzolringe von theoretischem, stereochemischem und spektroskopischem Interesse. Sie könnten zudem einen Zugang zu organischen Leitern und neuen graphitähnlichen Materialien^[3] ermöglichen.

ten Makrocyclen **1** „verbiegen“ und verknüpfen lassen, liegt es nahe, zuerst einen ungespannten Makrocyclus aufzubauen, der erst im letzten Schritt zu dem gewünschten $[0_n]$ Paracyclophan **1** führt.

Zum einen bietet es sich an, die Benzoleinheiten über gewinkelte vielgliedrige heterocyclische Zwischenstufen, z. B. **2**, **3**, zu verbinden, deren Heteroatome sich anschließend unter Verknüpfung der Benzoleinheiten eliminieren lassen sollten, z. B. durch Sulfidpyrolyse, Disulfidpyrolyse^[7], Sulfonpyrolyse^[8], Lactonpyrolyse^[9], CO-Extrusion^[10], N₂-Extrusion^[11].

Zum anderen besteht die Möglichkeit, einen weniger gespannten, aus 1,4-verknüpften carbocyclischen Sechsringen bestehenden Makrocyclus aufzubauen (z. B. **7**, **29**, s. u.), aus dem erst im letzten Schritt der Synthese, z. B. durch Aromatisierung der Cyclohexaneinheiten, das gespannte, cyclische Oligoparaphenylene **1** entstehen soll.



Für die supramolekulare Chemie^[4] sind sie wegen ihrer definierten molekularen Hohlräume und ihrer π -Donoreigenschaften als potentiell wertvolle Wirtverbindungen anzusehen; ihre π -Systeme könnten zur Komplexierung anorganischer und organischer Gäste genutzt werden.

Schon 1934 wurde eine vermeintliche Synthesestrategie für $[0_n]$ Paracyclophane veröffentlicht^[5]. Da diese makrocyclischen Kohlenwasserstoffe, einmal dargestellt, ab einer bestimmten Ringgliederzahl sicherlich stabil sind, haben wir seit 1983^[6] Methoden entwickelt und erprobt, die eine Anzahl von mindestens sechs Benzolringen in **1** zum Ziel haben. Wenn auch das Endziel **1** ($n \geq 0$) in dieser Arbeit noch nicht erreicht wurde, so können die hier mitgeteilten Ergebnisse doch Anregungen für weitere langfristige Anstrengungen auf diesem Gebiet geben.

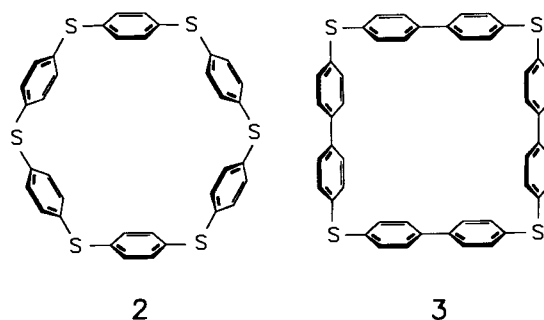
Synthesestrategien, Zwischenstufen und Makrocyclisierungen

Da offensichtlich ist, daß lineare Polyparaphenylene, die zudem schwerlöslich sind, sich nicht direkt zu den gewünsch-

a) Strategie via Pyrolyse

Schon früher haben wir die Oligophenylensulfide **2** und **3** unter Verdünnungsbedingungen synthetisiert^[12]. Bei diesen Makrocyclisierungen dürften sich mit den heute verfügbaren analytischen Methoden (FAB-, Elektrospray-, Plasmasorption-Massenspektrometrie) auch höhere Oligomere nachweisen lassen.

Pyrolysen unter geeigneten Bedingungen^[7] könnten zu den entsprechenden $[0_n]$ Paracyclophanen (**1**) führen. Die

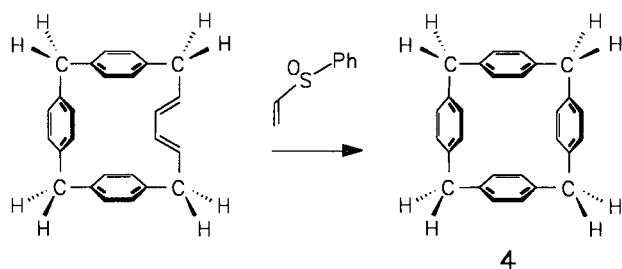


Sulfide sollten sich zu wenn auch schwerlöslichen und schwer verdampfenden Sulfonen oxidieren lassen. Dabei sind vor allem bei niedrigen Ringgliederzahlen Skelett-Isomerisierungen nicht auszuschließen^[8], weshalb wir andere Wege bevorzugten. Leichter verdampfbare, makrocyclische Arylketone, die durch Ketonpyrolyse^[10] in **1** übergeführt werden könnten, sind noch nicht bekannt.

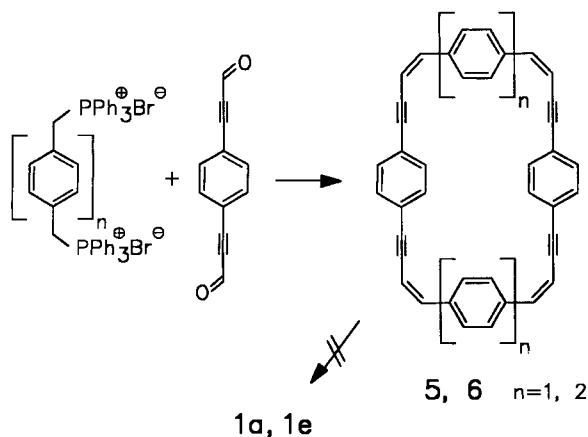
Die folgenden Strategien stützen sich auf die Darstellung von makrocyclischen Zwischenstufen, deren aliphatische Einheiten im letzten Syntheseschritt in Benzolringe umgewandelt werden sollen.

b) Strategie via Diels-Alder-Synthese

Miyahara et al.^[13] gelang die Darstellung des gespannten [1₄]Paracyclophans (**4**), indem er im letzten Schritt der Synthese durch Diels-Alder-Reaktion nach Paquette^[14] eine intraannular 1,4-verknüpfte Dieneinheit in einen 1,4-substituierten Benzolring überführte.



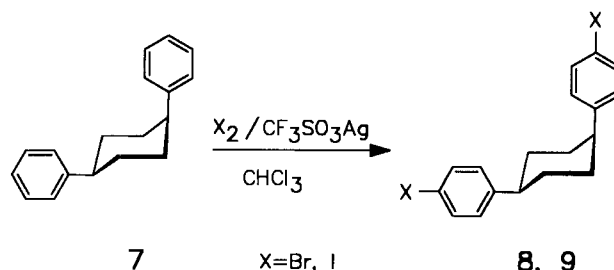
Dieses Prinzip, innerhalb eines wenig gespannten Makrocyclus liegende konjugierte Dieneinheiten in *para*-verknüpfte Areneinheiten zu überführen, bildet die Grundlage für die nächste Strategie. Um im letzten Schritt der Synthese zu den [0_n]Paracyclophanen (**1**) zu gelangen, mußte zunächst ein Makrocyclus aus *para*-verknüpften Areneinheiten und 1,4-verknüpften Dieneinheiten aufgebaut werden. Ein Cyclus, der diese Voraussetzungen erfüllt, wurde schon von Tanner 1979^[15] durch Multi-Wittig-Reaktion synthetisiert. Anders als in jener Arbeit wählten wir im α,β -ungesättigten Aldehyd nicht die Doppelbindung, sondern die Dreifachbindung, was zu höheren Ausbeuten an den Makrocyclen **5** und **6** führte^[6]. Versuche, die Butenin-Einheiten in 1,4-verknüpfte Phenylene zu überführen und somit zu den Ziel-



verbindungen **1c** bzw. **1e** zu gelangen, waren nicht erfolgreich.

c) Strategie via Aromatisierung von Cyclohexanbausteinen

Ersetzt man einige der Benzolringe im Zielmolekül **1** durch konformativ bewegliche Cyclohexaneinheiten, so liegt zunächst ein weniger gespannter, großer Ring vor. Eine Cyclisierung zu einem solchen Kohlenwasserstoffgerüst erscheint erst dann aussichtsreich, wenn gewährleistet ist, daß keine *trans*-Isomere des Cyclohexans auftreten können. Nur in den *cis*-1,4-substituierten Cyclohexanen ist die zur Cyclisierung nötige Winkelung (Präorganisation) der funktionellen Gruppen gegeben.



Eine Cyclisierungsvorstufe, die sich aus den obigen Überlegungen ergibt, ist *cis*-1,4-Bis(4-bromphenyl)cyclohexan (**8**) und die entsprechende Iodverbindung **9**. Die Halogensubstituenten sind durch Kernhalogenierung mit Halogen und Silbertriflat^[17] in das bekannte *cis*-1,4-Diphenylcyclohexan^[18] (**7**) gut einführbar.

Röntgenstrukturanalysen der Dibrom- und Diiodverbindung (Abb. 1a, b) zeigen, daß die Cyclisierungsvorstufen wie erwünscht gewinkelt vorliegen.

Cyclisierungsversuche der Diiodverbindung **9** zum Makrocyclus **10** wurden nach der in vergleichbaren Fällen^[19]

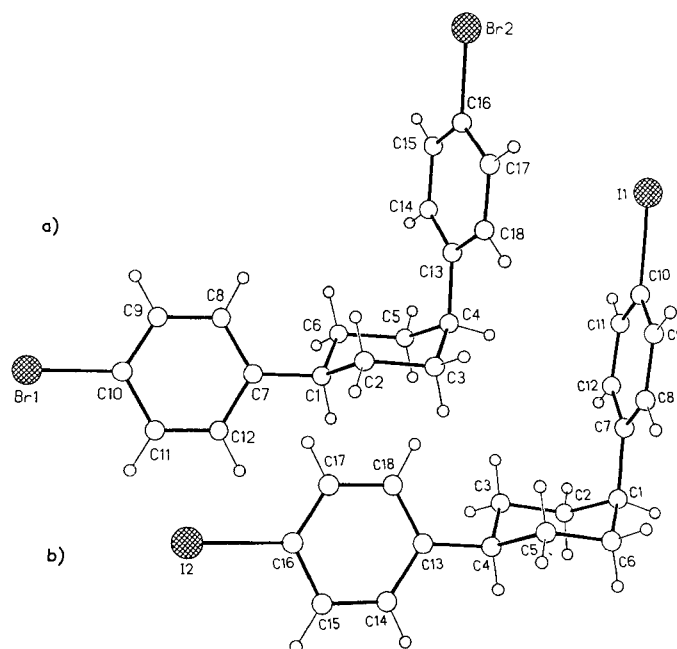
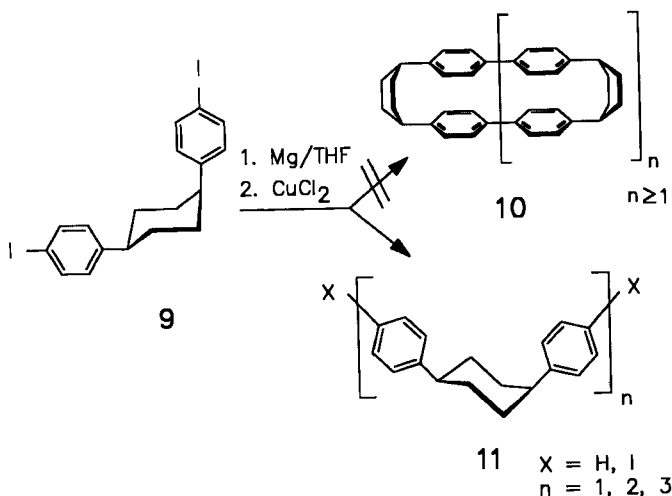
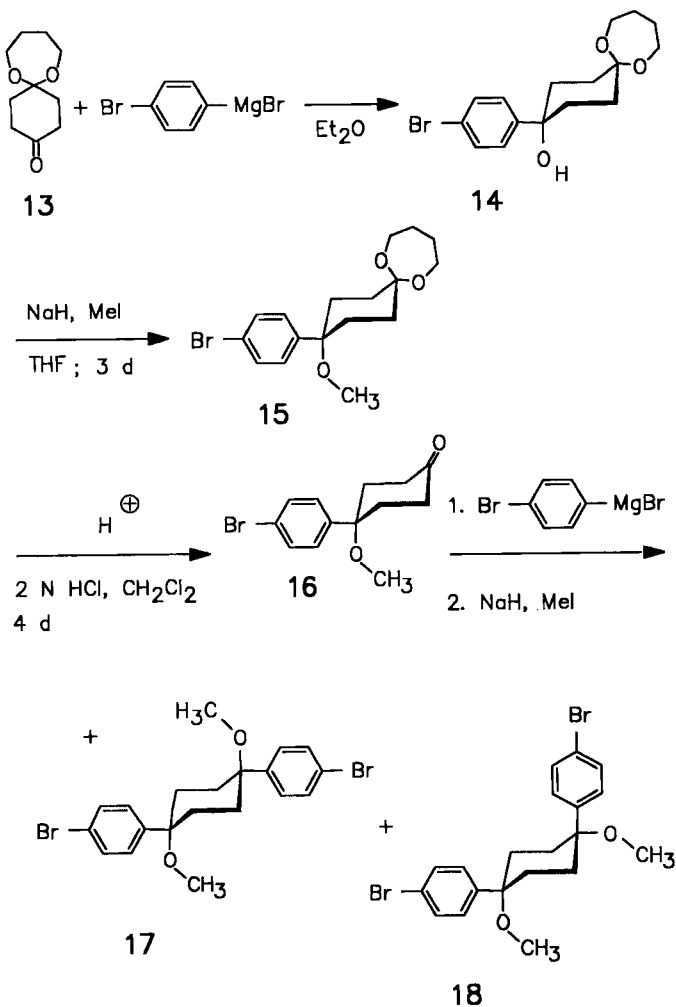


Abb. 1. Röntgenstrukturen von a) *cis*-1,4-Bis(4-bromphenyl)cyclohexan (**8**) und b) *cis*-1,4-Bis(4-iodphenyl)cyclohexan (**9**) (eines der drei unabhängigen Moleküle)

erfolgreichen Kharasch-Kupplung durchgeführt. Obwohl C–C-Bindungsknüpfungen nachweisbar sind, konnten dennoch lediglich offenkettige Produkte des Typs **11** ($n = 1 - 3$) gefunden werden.



Gründe hierfür liegen wahrscheinlich in der konformativen Beweglichkeit des Cyclohexanrings, die sich auch in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren offenbart: Im Gegensatz zu *trans*-1,4-Bis(4-bromphenyl)cyclohexan (**12**, Abb. 2b) fallen die Signale



der axialen und äquatorialen Wasserstoffatome der CH_2 -Gruppen im *cis*-Isomer (**8**, Abb. 2a) zusammen.

CPK-Modellbetrachtungen zeigen, daß die konformative Beweglichkeit durch weitere Substituenten in den 1- und 4-Stellungen des Cyclohexanrings eingeschränkt werden kann. Ausgehend von dem einseitig geschützten 1,4-Cyclohexandion **13** synthetisierten wir daher die Cyclisierungsvorstufe **18**.

Auch hier zeigt die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 3a), im Gegensatz zu dem linearen *trans*-1,4-Bis(4-bromphenyl)-1,4-dimethoxycyclohexan (**17**), die gewünschte Präorganisation der *cis*-Konfiguration **18** (Abb. 3b).

Legt man die Konformationen **8b** bzw. **18b** als Ausgangsgeometrie für eine semiempirische Berechnung^[20] vor, so führt dies bei der iterativen Optimierung bevorzugt zu den

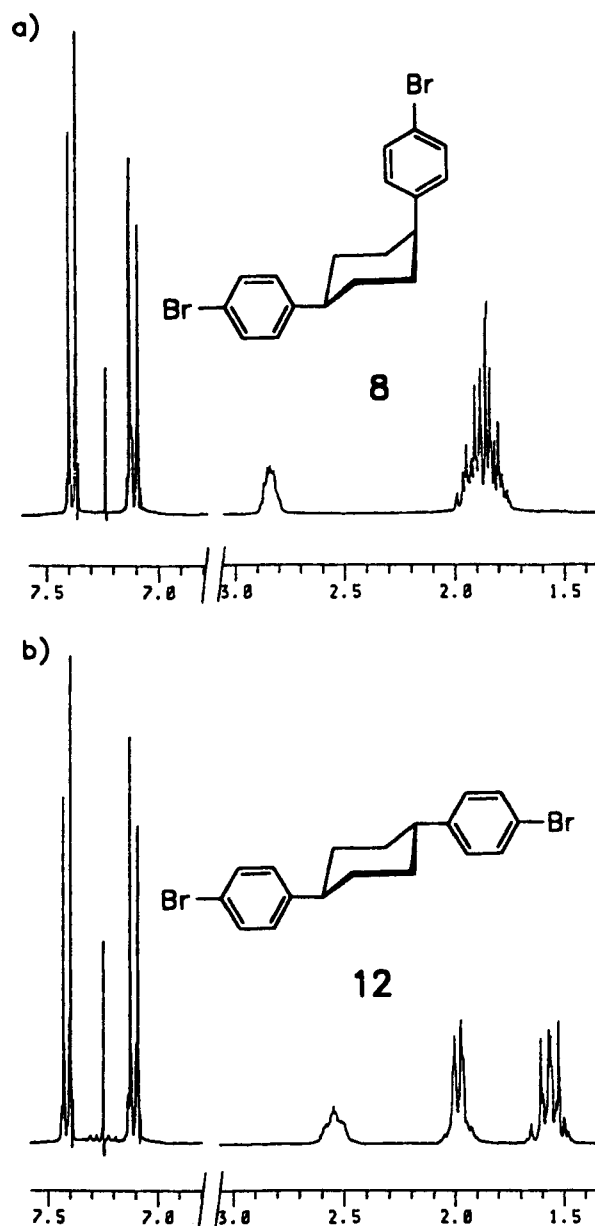


Abb. 2. Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von *cis*- (**8**, Abb. 2a) und *trans*-1,4-Bis(4-bromphenyl)cyclohexan (**12**, Abb. 2b)

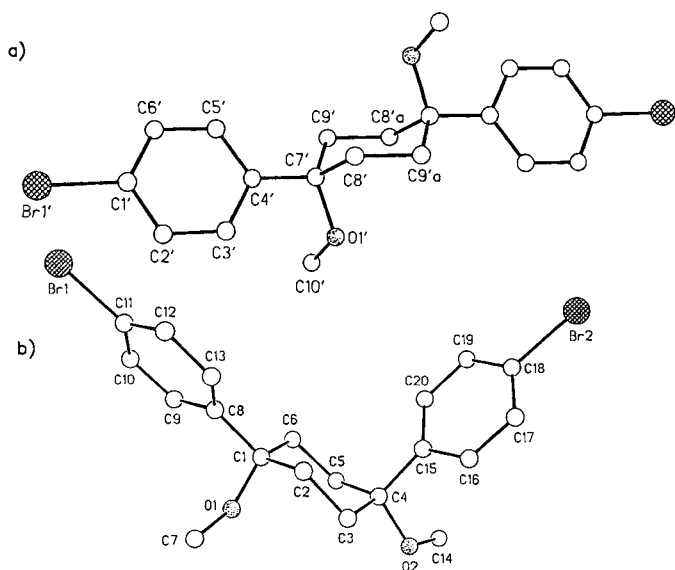
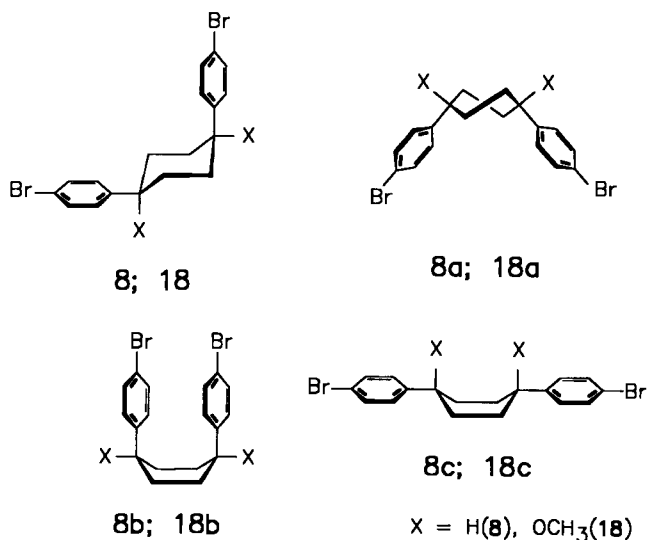


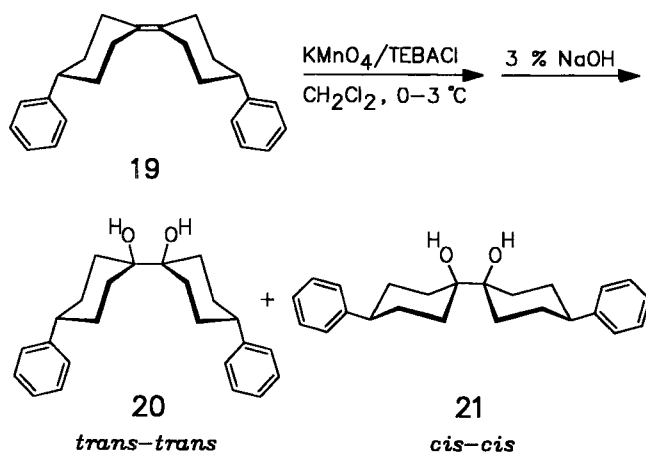
Abb. 3. Röntgenkristallstrukturen des a) *trans*- (17) (eines der beiden unabhängigen Moleküle, $Z = 4 \cdot 0.5$) und b) *cis*-1,4-Bis(4-bromphenyl)-1,4-dimethoxycyclohexans (18)

energetisch günstigeren Konformeren **8a** bzw. **18a** und **8** bzw. **18**. Eine direkte Aromatenkupplung der Konformeren **8b** bzw. **18b** zum Makrocyclus des Typs **10** mit $n = 2$ erscheint daher unwahrscheinlich. Wenn auch die „gestreckte Wannenkongformation“ **8c/18c** verglichen mit **8b/18b** deutlich günstiger ist, so bietet die energieärmste Sesselkongformation **8/18** mit der 90° -Ausrichtung der substituierten Phenylringe eine geeignete Voraussetzung für eine Makrocyclisierung.

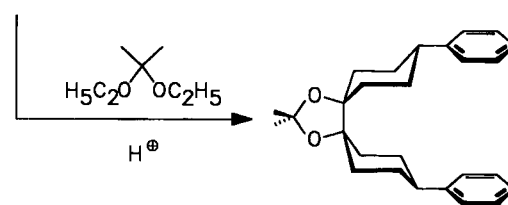


Da auch bei der Arylkupplungsreaktion ausgehend von **18** bisher keine großen Ringe isoliert werden konnten, versuchten wir die Präorganisation der funktionellen Gruppen noch zu verbessern. In Vorversuchen stellten wir hierzu das konformativ eingeschränkte Dioxolan **22**^[21] dar.

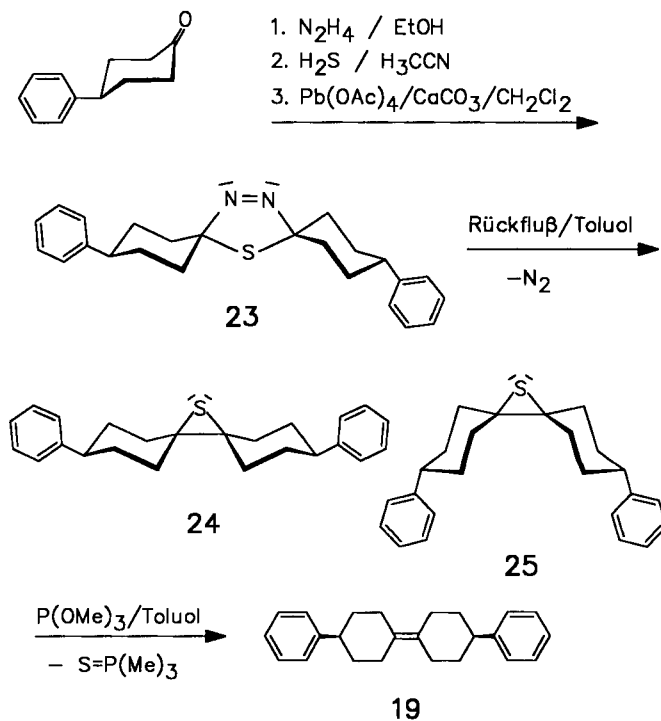
In 4-Stellung der Phenylgruppen funktionalisierte Derivate von **22** sollten aufgrund der höheren Präorganisation



Hauptprodukt



und der geringeren gegenseitigen Abstoßung der Phenylgruppen verglichen mit den Verbindungen **8**, **9** und **18** geeignetere Cyclisierungsvorstufen sein. Bemerkenswerterweise entsteht im Zuge der Synthese des Alkens **19**^[22] aus dem Thiadiazolin **23** bei der N_2 -Extrusion zum Thiiran, wie für ähnliche Gerüste berichtet^[23], hier nicht ein Isomerenmisch aus **24** und **25**, sondern ausschließlich ein Isomer: Anders als in der Literatur berichtet, bildet sich aber nicht



das *trans,trans*-Isomer **25**, sondern, wie durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen werden konnte, nur das *cis,cis*-Thiiran **24**.

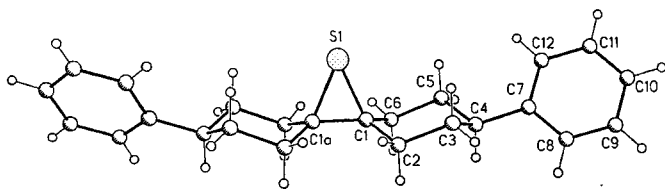
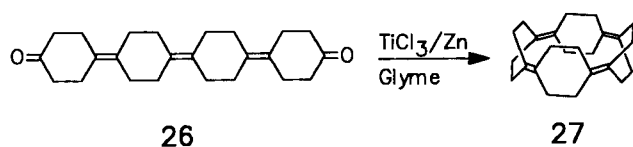


Abb. 4. Röntgenstruktur des *cis,cis*-3,10-Diphenyl-13-thia[5.0.5.1]-tridecans (**24**)

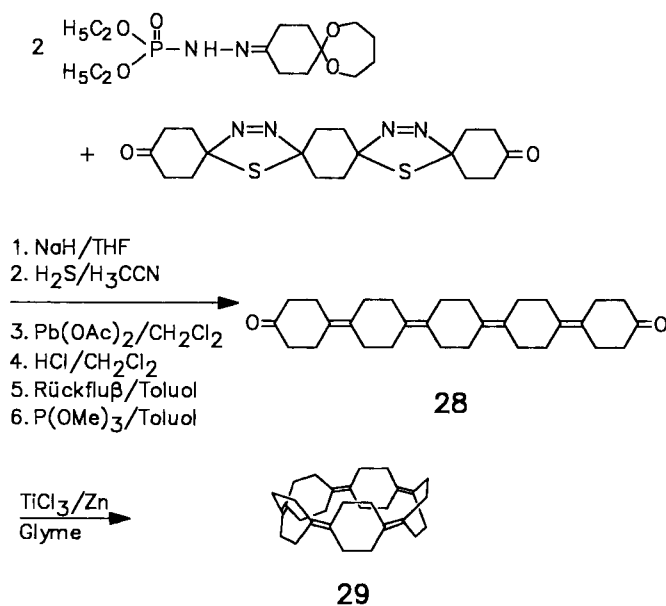
Aus **24** entsteht wiederum ausschließlich das *cis*-Alken **19**. Das *trans*-Alken erhält man analog ausgehend von dem *cis,cis*- oder *trans,trans*-Isomeren des Thiadiazolins.

d) Strategie über Carbonylkupplungsreaktionen

Eine andere interessante Synthesemöglichkeit ergibt sich aus dem von McMurry dargestellten Makrocyclus **27**, der aus vier Cyclohexylideneinheiten besteht^[24].

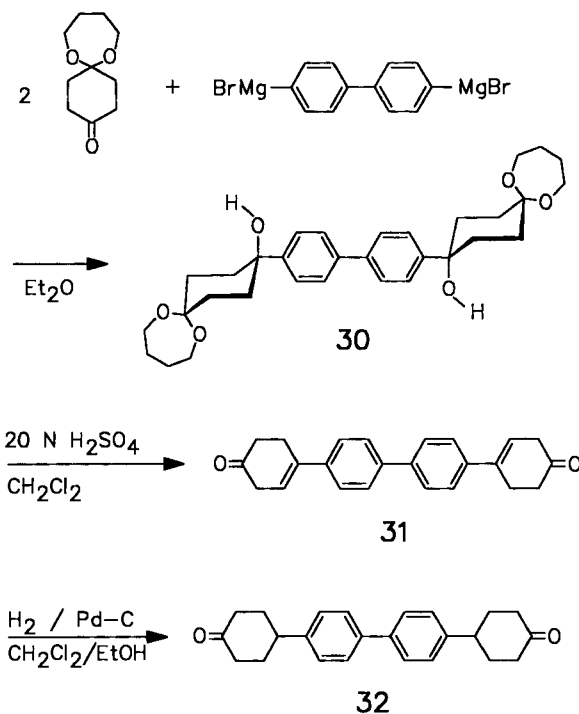


Wir prüften zunächst, ob diese Synthesemethodik geeignet ist, um entsprechende größere Cyclen darzustellen^[25]. Die durch eine extraannulare Doppelbindung verknüpften Cyclohexanbausteine bieten den Vorteil, daß keine *cis,trans*-Isomere auftreten. Die nach dem von McMurry vorgezeichneten Weg dargestellte Cyclisierungsvorstufe **28** ließ sich ausgehend von 1,4-Cyclohexandion in einer 14stufigen linearen Synthese mit einer Gesamtausbeute von 0.7% synthetisieren. Dabei stellte sich wider Erwarten heraus, daß das Diketon **28** schwerlöslich ist. Wegen der durch den viel-



stufigen Weg bedingten geringen Mengen konnte der bei der Cyclisierung entstehende Makrocyclus **29** nur durch hochauflösende Massenspektrometrie nachgewiesen werden.

Für weitere Zielsetzungen wertvoll erscheinende offenkettige Zwischenstufen sind die in diesem Zusammenhang erstmals dargestellten Diketone **31** und **32**.



Mit ihren endständigen Carbonylfunktionen bieten sie eine gute Basis, um ringerweiterte 1,4-verknüpfte Carbo-makrocyclen mit mehr als fünf Sechsringeinheiten aufzubauen.

Schlußfolgerung und Ausblick

Der zwanziggliedrige Kohlenwasserstoff-Makrocyclus **29** und damit die zu derartigen Kohlenwasserstoffgerüsten führenden Synthesestrategien erscheinen derzeit als aussichtsreichste Wege zu den Zielmolekülen **1**, wobei auch das Löslichkeitsproblem offenkettiger *para*-Polyphenylene umgangen ist. Die hier beschriebenen Zwischenstufen dürften für weitere Unternehmungen auf diesem anspruchsvollen Gebiet von Nutzen sein. Für Makrocyclisierungen zu $[O_n]$ Paracyclophanen am vielversprechendsten erscheinen uns gut präorganisierte Moleküle aus 1,4-verknüpften carbocyclischen Sechsringen (vgl. **18**, **22**), die in 4-Stellung der endständigen Ringe funktionalisiert sind.

Experimenteller Teil

NMR: WH-200, WM-250 und WH-400 Bruker-Physik AG. — MS: MS-50, A.E.I. (EI-MS) und Concept 1 H, KRATOS (FAB-MS). — GC-MS: Gaschromatograph HP 5890 Serie II (Säule: HP1, Crosslinked Methyl Silicone Gum) und Massenspektrometer HP 5989 A Hewlett Packard, Palo Alto, USA; Temperaturprogramm: 0.5 min 70°C, 15°C/min auf 270°C. — IR: SP 1100 Pye Unicam

Ltd und IFS 11sv Bruker-Physik AG. — Schmelzpunkte: Kofler Mikroskop-Heiztisch, Reichert. — Elementaranalysen: Mikroanalytische Abteilung des Instituts für Organische Chemie und Biochemie, Universität Bonn. — PE_{40–60} = Petroether mit Siedebereich 40–60 °C, EE = Essigsäure-ethylester.

all-(Z)-[4,4]Paracyclophan-3,9,19,25-tetraen-1,11,17,27-tetraen (5) und *all-(Z)-[4](4,4')Biphenyl[4]para[4](4,4')biphenyl[4]paracyclophan-3,13,23,33-tetraen-1,15,21,35-tetraen (6)*^[16]: 1.82 g (10 mmol) 1,4-Benzoldipropinal (4) und 7.88 g (10 mmol) 1,4-Bis[(triphenylphosphonio)methyl]benzol-dibromid bzw. 8.64 g (10 mmol) 4,4'-Bis[(triphenylphosphonio)methyl]biphenyl-dibromid werden unter Argon in DMF gelöst bzw. suspendiert. Lösung bzw. Suspension werden auf –40 °C abgekühlt und kräftig gerührt. Hierzu wird eine frisch hergestellte Lithiummethanolat-Lösung (0.5 M) so langsam zugetropft, daß die Färbung jeweils vor der weiteren Zugabe verschwindet. Das Ende der Reaktion (nach mehreren Tagen) erkennt man daran, daß bei weiterer Zugabe von Base keine Färbung mehr auftritt. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit Wasser und Methanol gewaschen und dann im Soxhlet-Apparat mit Chloroform extrahiert. Nach Trocknen mit Na₂SO₄ wird das Chloroform im Rotationsverdampfer abdestilliert. Die gelblich-grünen Produkte **5** und **6** können säulenchromatographisch aus dem verbleibenden Rückstand erhalten werden.

5: 210 mg (8.3%, haarfeine Nadeln), Schmp. >340 °C. — MS, *m/z*: 504.1869, ber. 504.1877 [M⁺] (100%). — DC (SiO₂): R_f = 0.38 (CHCl₃/PE_{40–60}, 1:2). — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.92 (AB, 4H, CH), 6.65 (AB, 4H, CH), 7.58 (s, 8H, Aren-H), 8.09 (s, 8H, Aren-H). — UV/Vis (CHCl₃, qualitativ [nm]): λ_{max} = 346, 400 (Schulter, die bis 460 ausläuft); Anregungsspektrum λ_{EM} = 520 = konst., λ_{Ex,max} = 396, 370, 314; Emissionsspektrum λ_{Ex} = 400 = konst., λ_{Em,max} = 522, 485 (Schulter), 403.

6: 98 mg (3%), Schmp. >340 °C. — MS, *m/z*: 656.2495, ber. 656.2504 [M⁺] (100%). — DC (SiO₂): R_f = 0.40 (CHCl₃/PE_{40–60}, 1:3). — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.90 (AB, 4H, CH), 6.67 (AB, 4H, CH), 7.47 (s, 8H, Aren-H), 7.82 (AA'BB', 16H, Aren-H). — UV/Vis (CHCl₃, qualitativ [nm]): λ_{max} = 350, 400 (Schulter, die bis 440 ausläuft); Anregungsspektrum λ_{EM} = 485 = konst., λ_{Ex,max} = 363, 394 (Schulter), 488; Emissionsspektrum λ_{Ex} = 363 = konst., λ_{Em,max} = 485, 455 (Schulter).

cis-1,4-Bis(4-bromphenyl)cyclohexan (8) und *cis-1,4-Bis(4-iodphenyl)cyclohexan (9)*: Im 50-ml-Zweihalskolben mit Trockenrohr wird eine Mischung aus 294 mg (1.26 mmol) *cis-1,4-Diphenylcyclohexan*^[18] und 776 mg (3.02 mmol) Silber-trifluormethansulfonat^[17] in 20 ml Trichlormethan in einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt (vor Lichteinfall geschützt). Unter Rühren werden innerhalb von 30 min durch ein Septum mit einer Spritze 2.52 mmol Halogen (403 mg Brom; 640 mg Iod) in 1 ml Trichlormethan zugegeben. Nach beendeter Zugabe entfernt man das Eisbad und läßt 2 h bei Raumtemp. rühren. Das ausgefallene Silberhalogenid wird abfiltriert, die Lösung mit Natriumhydrogensulfatlösung gewaschen und die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt wird säulenchromatographisch gereinigt.

8: 0.285 g (52%), Schmp. 112 °C (EtOH). — GC/MS, *m/z*: 394 [M⁺] (100%), Retentionszeit 15.30 min. — DC (SiO₂): R_f = 0.38 (PE_{40–60}/MTB-Ether, 100:1). — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.74–2.00 (m, 8H, CH₂), 2.78–2.90 (m, 2H, CH), 7.27 (AA'BB', 8H, Aren-H). — ¹³C-NMR (62.90 MHz, CDCl₃): δ = 29.69, 39.67, 119.44, 129.08, 131.38, 144.75. — IR (KBr [cm⁻¹]): 523 (s), 648 (w), 715 (w), 755 (w), 794 (s), 816 (s), 840 (s), 1006 (s), 1068 (m), 1449 (m), 1068 (m), 1449 (s), 1461 (m), 1488 (s), 2860 (w), 2925 (m).

9: 0.418 g (68%), Schmp. 118–121 °C (EtOH). — GC/MS, *m/z*: 488 [M⁺] (100%), Retentionszeit 17.94 min. — DC (SiO₂): R_f = 0.24 (PE_{40–60}/MTB-Ether, 100:1). — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃):

δ = 1.71–2.02 (m, 8H, CH₂), 2.76–2.89 (m, 2H, CH), 7.31 (AA'BB', 8H, Aren-H). — ¹³C-NMR (62.90 MHz, CDCl₃): δ = 29.63, 39.74, 90.83, 129.45, 137.38, 145.45. — IR (KBr [cm⁻¹]): 523 (m), 710 (w), 751 (m), 790 (m), 814 (s), 834 (m), 1002 (s), 1061 (m), 1392 (m), 1445 (m), 1485 (s), 1578 (w), 1684 (w), 2853 (m), 2920 (m).

Cyclisierungsversuch zum Makrocyclus 10; Darstellung der Kettenmoleküle 11: In einen ausgeheizten 100-ml-Dreihalskolben mit Kühler, 50-ml-Tropftrichter und Septum legt man unter Argon 340 mg (14 mmol) Magnesiumspäne vor. Im Argon-Gegenstrom beschickt man den Tropftrichter mit 3.42 g (7 mmol) **9** in 25 ml wasserfreiem THF und läßt von dieser Lösung ca. 5 ml zu den Magnesium-Spänen fließen. Zum Anspringen der Grignard-Reaktion wird ein Tropfen 1,2-Dibromethan durch das Septum gegeben und der Ansatz fortwährend bei 70 °C in einem heizbaren Ultraschallbad beschallt. Die restliche Lösung des Diiodids **9** wird innerhalb von 1 h zugetropft. Die Magnesium-Späne sind nach 1.5 h fast vollständig umgesetzt. Man läßt auf Raumtemp. abkühlen, verdünnt im Argon-Gegenstrom mit 50 ml wasserfreiem THF und setzt schnell 2.85 g (21 mmol) wasserfreies CuCl₂ zu, das zuvor mehrere Stunden bei 120 °C/0.4 mbar getrocknet wurde. Die Suspension wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen hydrolysiert man mit einer ges. NH₄Cl-Lösung, trennt die THF-Phase ab und schüttelt die wäßrige Phase noch zweimal mit je 15 ml CH₂Cl₂ aus. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Na₂SO₄ getrocknet und die Lösungsmittel abdestilliert. Im FAB-Massenspektrum des Rohprodukts finden sich die offenkettigen Aryl-verknüpften Ketten **11**. Aus dem ¹H-NMR-Spektrum geht hervor, daß die Cyclohexanringe weiterhin *cis*-substituiert sind.

trans-1,4-Bis(4-bromphenyl)cyclohexan (12)^[6]: 15.0 g (64.0 mmol) *trans-1,4-Diphenylcyclohexan* und 1.8 g Iod werden bei 40 °C in 200 ml wasserfreiem CCl₄ gelöst und bei Raumtemp. langsam 6.53 ml (20.5 g, 128 mmol) Brom zugetropft. Die Mischung wird weitere 4 h bei 50 °C gerührt. Nach dem Abkühlen versetzt man mit Wasser, schüttelt mit ges. NaHSO₄-Lösung, Wasser, ges. NaCO₃-Lösung und wiederum Wasser aus und trocknet mit Na₂SO₄. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i.Vak. kristallisiert man aus Essigester um und erhält 14.38 g (57%) farblose Nadeln der Dibromverbindung **12** (Schmp. 259 °C): GC/MS, *m/z*: 394 [M⁺] (100%), Retentionszeit 15.46 min. — DC (SiO₂): R_f = 0.32 (PE_{40–60}/MTB-Ether, 100:1). — Schmp. 259 °C (EE), 255 °C (EtOH). Man beobachtet im Schmelzpunktmikroskop eine Phasenumwandlung im festen Bereich (bisher beobachtet bei 205 °C, ein anderes mal bei 238 °C). — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.59 (ddm, 4H, ³J = 12, ²J = 7 Hz, CH₂H₂), 2.00 (m, 4H, ²J = 7 Hz, CH₂H₂), 2.56 (m, 2H, CH), 7.28 (AA'BB', 8H, Aren-H). — ¹³C-NMR (62.90 MHz, CDCl₃): δ = 34.27, 43.38, 119.59, 128.57, 131.39, 146.12. — IR (KBr [cm⁻¹]): 515 (s), 680 (w), 808 (s), 1000 (s), 1069 (m), 1101 (w), 1404 (m), 1484 (s), 2850 (m), 2924 (s). — C₁₈H₁₈Br₂ (394.15): ber. C 44.29, H 3.72; gef. C 44.11, H 3.51.

3-(4-Bromphenyl)-3-hydroxy-7,12-dioxaspiro[5.6]dodecan (14) und *1,4-Bis(4-bromphenyl)-4-methoxycyclohexanol*: In einer ausgeheizten Apparatur (250-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rührer und Rückflußkühler) werden unter Argon 1.03 g (42.4 mmol) Mg-Späne in 10 ml wasserfreiem Ether vorgelegt. Unter Rühren wird eine Lösung von 10 g (42.4 mmol) 1,4-Dibrombenzol in 40 ml wasserfreiem Ether so zugetropft, daß die Reaktion aufrechterhalten bleibt. Nach beendeter Zugabe wird noch 30 min unter gelindem Sieden gehalten, bis alles Mg umgesetzt ist. Bei Raumtemp. tropft man innerhalb von 2 h eine Lösung von 7.81 g (42.4 mmol) 7,12-Dioxaspiro[5.6]dodecan-3-on (**13**)^[26] in 10 ml wasserfreiem Ether bzw. 11.89 g (42.4 mmol) 4-(4-Bromphenyl)-4-methoxycyclohexanon (**16**) in 50 ml wasserfreiem Ether zu. Man läßt noch 3.5 h sieden,

gießt dann auf Eis und gibt eine gesättigte Lösung von NH_4Cl hinzu. Nach der Phasentrennung wird die wäßrige Phase noch zweimal mit Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel sowie Verunreinigungen an 1,4-Dibrombenzol und Brombenzol abdestilliert. Das Rohprodukt wird ohne Reinigung für die Folgereaktion eingesetzt.

14: Rohausb. 12.67 g (88%). — GC/MS, m/z (%): 340/342, ber. 340/342 [M^+] (2), 127 (100). — Retentionszeit 13.71 min.

1,4-Bis(4-bromphenyl)-4-methoxycyclohexanol: Rohausb. 15.30 g (82%).

3-(4-Bromphenyl)-3-methoxy-7,12-dioxaspiro[5.6]dodecan (15) und **trans- (17)** sowie **cis-1,4-Bis(4-bromphenyl)-1,4-dimethoxycyclohexan (18):** Das Rohprodukt **14** (10.23 g, 30 mmol) bzw. 1,4-Bis(4-bromphenyl)-4-methoxycyclohexanol (13.20 g, 30 mmol) in 250 ml wasserfreiem THF wird unter Schutzgas mit 5.3 ml (12.10 g, 45 mmol) Methyljodid versetzt. Im Argon-Gegenstrom werden durch einen Pulvertrichter 1.25 g NaH (60% in Öl) (31 mmol) zugegeben, und die Mischung wird unter Argon 48 h unter Rückfluß erhitzt. Man gibt 20 ml ges. NH_4Cl -Lösung zu, dampft das THF weitgehend i. Vak. ab, versetzt den Rückstand mit 80 ml CH_2Cl_2 , trennt die organische Phase ab und schüttelt noch zweimal mit je 80 ml CH_2Cl_2 aus. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen mit Na_2SO_4 und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man einen farblosen Feststoff, der säulenchromatographisch aufgearbeitet wird.

15: 6.61 g (62%), Schmp. 85 °C. — GC/MS, m/z (%): 354/356, ber. 354/356 [M^+] (1), 127 (100), Retentionszeit 13.23 min. — DC (SiO_2): $R_f = 0.47$ (Aceton/ PE_{40-60} , 1:8). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.60$ (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.65–1.95 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 2.95 (s, 3H, OCH_3), 3.63 (m, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 3.73 (m, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 7.34 (AA'BB', 4H, Aren-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (62.90 MHz, CDCl_3): $\delta = 29.36, 29.78, 29.85, 32.03, 49.99, 61.80, 100.42, 120.96, 127.99, 131.37, 144.26$. — IR (KBr [cm^{-1}]): 823–1487 25 Signale (s), 2932 (s). — $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{BrO}_3$ (355.3): ber. C 57.47, H 6.53; gef. C 57.26, H 6.79.

17: 1.90 g (14%), Schmp. 218–223 °C. — GC/MS, m/z (%): 454, ber. 454 [M^+] (1), 227/229 (100), Retentionszeit 17.39 min. — DC (Al_2O_3): $R_f = 0.89$ ($\text{PE}_{40-60}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, 100:1). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.85$ –2.01 (m, 4H, CH_2), 2.02–2.18 (m, 4H, CH_2), 2.93 (s, 6H, OCH_3), 7.35 (AA'BB', 8H, Aren-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (62.90 MHz, CDCl_3): $\delta = 31.52, 49.67, 76.59, 121.39, 128.63, 131.41, 141.63$. — IR (KBr [cm^{-1}]): 730 (w), 840 (s), 920 (m), 945 (m), 1020 (s), 1095 (vs), 1405 (w), 1495 (m), 2830 (w), 2995 (s), 3105 (w).

18: 4.37 g (32%), Schmp. 159–166 °C. — GC/MS, m/z (%): 454, ber. 454 [M^+] (1), 227/229 (100), Retentionszeit 17.93 min. — DC (Al_2O_3): $R_f = 0.62$ ($\text{PE}_{40-60}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, 100:1). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.85$ –2.12 (m, 8H, CH_2), 2.94 (s, 6H, OCH_3), 7.41 (AA'BB', 8H, Aren-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (62.90 MHz, CDCl_3): $\delta = 30.33, 50.00, 76.23, 120.98, 127.90, 131.38, 144.47$. — IR (KBr [cm^{-1}]): 830 (m), 1015 (s), 1090 (vs), 1260 (w), 1495 (w), 2860 (w), 2995 (s).

4-(4-Bromphenyl)-4-methoxycyclohexanon (16): 2.75 g (7.74 mmol) **15** werden in einem Gemisch aus 50 ml CH_2Cl_2 und 50 ml 2 N HCl 3 d bei Raumtemp. gerührt. Die Phasen werden getrennt, die organische Phase wird mit Wasser und ges. NaHCO_3 -Lösung ausgeschüttelt und mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man 2.14 g (98%) des Ketons zunächst als farbloses Öl, das langsam auskristallisiert (Schmp. 79–84 °C). — GC/MS, m/z (%): 282/284, ber. 282/284 [M^+] (20), 225/227 (100), Retentionszeit 11.03 min. — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.04$ (m, 2H, $^2J = 17.5$, $^3J_{aa} = 17.5$, $^3J_{ae} = 4.5$ Hz, CH_aH_e), 2.32 (m, 4H, CH_bH_d), 2.53 (m, 2H, $^2J = 17.5$, $^3J_{aa} = 17.5$, $^3J_{ae} = 4.5$ Hz, CH_aH_e),

3.04 (s, 3H, OCH_3), 7.33 (AA'BB', 4H, Aren-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (62.90 MHz, CDCl_3): $\delta = 34.81, 36.85, 50.40, 121.57, 127.80, 131.65, 142.46, 210.79$. — IR (KBr [cm^{-1}]): 810 (s), 830 (m), 890 (w), 1000 (w), 1050 (s), 1130 (m), 1220 (w), 1470 (s), 1700 (vs), 2810 (w), 2930 (s).

***N,N'*-Bis(4-phenylcyclohexyliden)hydrazin^[27]:** Zu einer Lösung von 10.45 g (60.0 mmol) 4-Phenylcyclohexanon in 60 ml Ethanol werden unter Rückfluß innerhalb von 30 min 1.45 ml (4.48 g, 90 mmol) Hydrazinhydrat getropft. Man läßt das Reaktionsgemisch noch 3.5 h sieden und kühlt dann ab. Der ausgefallene farblose Feststoff wird in der Kälte mit einem Büchnertrichter abgetrennt und mit 20 ml eiskaltem Ethanol gewaschen. Man erhält 10.33 g (96%) des farblosen Isomerengemisches (Schmp. 160 °C, Aceton). — GC/MS, m/z (%): 344, ber. 344 [M^+] (90), 172 (100), Retentionszeit 18.68 min. — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.58$ –2.23 (m, 10H, CH_2), 2.44 (tm, 2H, $^2J = 13$, $^3J = 13$ Hz, CH_aH_e), 2.66 (dm, 2H, $^2J = 13$ Hz, CH_bH_d), 2.85 (tt, 2H, $^3J = 13$, $^3J = 3$ Hz, CH_a), 3.34 (dm, 2H, $^2J = 13$ Hz, CH_bH_d), 7.18–7.38 (m, 10H, Aren-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (62.90 MHz, CDCl_3): $\delta = 27.53, 27.59, 33.56, 33.65, 34.59, 34.64, 35.46, 43.78, 126.29, 126.75, 128.48, 145.81, 165.11, 165.21$. — IR (KBr [cm^{-1}]): 518 (m), 693 (s), 754 (m), 1176 (w), 1434 (m), 1632 (s), 2850 (m), 2926 (s), 3022 (w). — $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2$ (344.5): ber. C 83.68, H 8.19, N 8.13; gef. C 83.75, H 8.11, N 8.02.

3,11-Diphenyl-7-thia-14,15-diazadispiro[5.1.5.2]pentadecan: Eine Suspension von 15 g (44 mmol) *N,N'*-Bis(4-phenylcyclohexyliden)hydrazin in einem Gemisch aus 300 ml Petrolether (40–60 °C) und 250 ml Aceton wird 18 h in einer H_2S -Atmosphäre (Luftballon) gerührt. Da die H_2S -Addition reversibel ist, wird nach Abdestillieren der Lösungsmittel i. Vak. (Waschflaschen mit ges. KOH) das entstandene Thiadiazolidin sofort der Folgereaktion unterworfen.

***cis,trans*-3,11-Diphenyl-7-thia-14,15-diazadispiro[5.1.5.2]pentadecan-14-en (23):** Das Rohprodukt der H_2S -Addition wird in 800 ml CH_2Cl_2 von 0 °C aufgenommen. Die Lösung wird zuerst mit 32 g CaCO_3 , dann mit 32 g $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ versetzt. Man rührt 1 h unter Erhalt der Temperatur und läßt dann auf Raumtemp. kommen. Hierzu gibt man 120 ml ges. NaHCO_3 -Lösung und läßt 1.5 h bei Raumtemp. rühren. Man trennt die unlöslichen anorganischen Bestandteile mit einem großen Büchnertrichter ab und wäscht mit 100 ml CH_2Cl_2 nach. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Aus dem Rohprodukt werden durch Umkristallisieren aus Aceton 3.48 g (21%, ohne *cis,cis* und *trans,trans* Isomer) Thiadiazolin **23** erhalten, Schmp. 206 °C (ab 220 °C N_2 -Entwicklung). — GC/MS, m/z (%): 348, ber. 348 [M^+ – N_2] (67), 91 (100), Retentionszeit 18.72 min; MS, m/z : 377.2086, ber. 377.2051 [M^+] (0.02%). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.65$ –1.86 (m, 4H), 1.92–2.04 (m, 2H), 2.08–2.32 (m, 6H), 2.38–2.58 (m, 2H), 2.64–2.89 (m, 4H), 7.21–7.40 (m, 10H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (62.90 MHz, CDCl_3): $\delta = 31.91, 32.05, 39.31, 41.97, 42.87, 42.99, 107.48, 110.39, 126.26, 126.37, 126.85, 126.96, 128.51$ (doppelt), 146.10, 146.28. — IR (KBr [cm^{-1}]): 696 (vs), 751 (s), 891 (s), 1008 (m), 1043 (s), 1226 (w), 1440 (s), 1491 (s), 1581 (w), 2854 (m), 2935 (s), 3022 (w).

***cis,cis*-3,10-Diphenyl-13-thiadispiro[5.0.5.1]tridecan (24):** Eine Lösung von 300 mg (0.8 mmol) Thiadiazolin **23** in 50 ml Toluol wird 2.5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man 227 mg (98%) Thiiran **24** als farblosen Feststoff, Schmp. 215 °C. — GC/MS, m/z (%): 348, ber. 348 [M^+] (67), 91 (100), Retentionszeit 18.72 min; MS, m/z : 348.1909, ber. 348.1912 [M^+] (73%). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.79$ –2.01 (m, 8H, CH_2), 2.02–2.19 (m, 8H, CH_2), 2.69 (tt, 2H, $^3J = 12$, $^3J = 3$ Hz, CH), 7.21–7.40 (m, 10H, Aren-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (62.90 MHz, CDCl_3): $\delta = 33.38, 33.69, 43.93, 60.10, 126.19, 126.95, 128.47, 146.79$. — IR (KBr [cm^{-1}]): 524 (s), 569 (m), 698 (vs), 750 (vs), 997 (m),

1092 (m), 1306 (s), 1430 (s), 1490 (m), 1598 (w), 2824 (s), 2924 (s), 3027 (w).

cis-4,4'-Diphenylbicyclohexyliden (**19**): 6.80 g Thiiran **24** (19.5 mmol) werden zur Extrusion des Stickstoffs mit 200 ml Toluol versetzt. Trimethylphosphit (27 g, 25.7 ml, 0.22 mol) wird hinzugegeben und 20 h zum Sieden erhitzt. Anschließend wird bei 40°C (Badtemp.)/0.4 mbar abdestilliert (Schaumbildung; Kühlfallen mit flüssiger Luft sind erforderlich). Das *cis*-Alken **19** wird aus dem öligen Rückstand mit Cyclohexan ausgefällt und mit einem Büchnertrichter abgetrennt. Ausb. 5.68 g (92%) farbloses **19**, Schmp. 110°C (Lit. 106°C/Aceton). — GC/MS, *m/z*: 316, ber. 316 [M⁺] (100%), Retentionszeit 15.44 min; MS, *m/z*: 316.2194, ber. 316.2194 [M⁺] (91%). — DC (Al₂O₃): R_f = 0.72 (PE₄₀₋₆₀). — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.56 (dddd, 4H, ²J = 12.6, ³J = 12.6, ³J = 12.6, ³J = 3 Hz, CH_aH_e), 1.97 (ddb, 4H, ²J = 12.6, ³J = 12.6 Hz, CH_aH_e), 2.14 (ddb, 4H, ²J = 12.6, ³J = 3 Hz, CH_aH_e), 2.83 (tt, 2H, ³J = 12.6, ³J = 3 Hz, CH_c), 3.00 (db, 4H, ³J = 12.6 Hz, CH_aH_e), 7.21–7.40 (m, 10H, Aren-H). — ¹³C-NMR (62.90 MHz, CDCl₃): δ = 29.86, 36.01, 45.07, 125.87, 126.85, 128.27, 128.97, 147.12. — IR (KBr [cm⁻¹]): 761 (m), 990 (w), 1451 (m), 1490 (m), 1598 (w), 2928 (s). — C₂₄H₂₈ (316.5): ber. C 91.08, H 8.92; gef. C 91.06, H 8.88.

trans-4,4'-Diphenylbicyclohexyliden: Schmp. 195°C. — GC/MS, *m/z* (%): 316, ber. 316 [M⁺] (64), 104 (100), Retentionszeit 15.655 min; MS, *m/z*: 316.2194, ber. 316.2191 [M⁺] (93%). — DC (Al₂O₃): R_f = 0.63 (PE₄₀₋₆₀). — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.36–1.57 (m, 4H), 1.82–2.06 (m, 8H), 2.74 (tt, 2H, ³J = 12, ³J = 3 Hz, CH_a), 2.92 (db, 4H, ³J = 12 Hz, CH_aH_e), 7.14–7.34 (m, 10H, Aren-H). — ¹³C-NMR (62.90 MHz, CDCl₃): δ = 29.84, 35.60, 45.03, 125.86, 126.87, 128.28, 128.75, 147.21. — IR (KBr [cm⁻¹]): 524 (s), 696 (vs), 746 (vs), 997 (w), 1061 (w), 1438 (m), 1491 (m), 1600 (w), 2827 (m), 2921 (s), 3023 (w). — C₂₄H₂₈ (316.5): ber. C 91.08, H 8.92; gef. C 91.19, H 9.18.

trans,trans- (**20**) und *cis,cis*-4,4'-Diphenylbicyclohexan-1,1'-diol (**21**)^[28]: 3.16 g Alken **19** (10 mmol) werden in 80 ml CH₂Cl₂ bei Eiskälte vorgelegt. Hierzu wird innerhalb von 40 min unter Schutzgas eine frisch angesetzte Lösung aus 2.37 g fein gemörsertem KMnO₄ (15 mmol) und 3.42 g Benzyltriethylammoniumchlorid (15 mmol) in 100 ml CH₂Cl₂ getropft und noch 40 min gerührt. Im Anschluß wird unter Schutzgas bei Raumtemp. mit 150 ml 3proz. NaOH ca. 12 h gerührt. Danach wird die organische Phase abgetrennt, getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Aus dem farblosen Produktgemisch werden die Diole **20** und **21** mit *tert*-Butylmethyläther ausgefällt und durch fraktionierte Fällung mit Aceton getrennt (*cis,cis*-Isomer **21** schwerer löslich).

20: 1.33 g (38%), Schmp. 166°C. — GC/MS, *m/z* (%): 350, ber. 350 [M⁺] (2), 174 (100), Retentionszeit 17.92 min; MS, *m/z*: 350.2247, ber. 350.2246 [M⁺] (6%). — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.42–1.61 (m, 8H, CH₂), 1.92 (s, 2H, OH), 1.98–2.20 (m, 8H, CH₂), 3.04 (quintett, 2H, ³J = 4.4 Hz, CH), 7.15–7.36 (m, 10H, Aren-H). — ¹³C-NMR (62.90 MHz, CDCl₃): δ = 25.45, 26.84, 35.75, 75.88, 125.51, 127.33, 128.30, 144.15. — IR (KBr [cm⁻¹]): 697 (s), 725 (s), 789 (m), 870 (w), 941 (s), 1008 (w), 1040 (w), 1084 (m), 1179 (w), 1319 (w), 1363 (w), 1446 (m), 1495 (w), 2948 (s), 3493 (m).

21: 0.315 g (9%), Schmp. 216°C. — GC/MS, *m/z* (%): 350, ber. 350 [M⁺] (3), 174 (100), Retentionszeit 19.89 min; MS, *m/z*: 350.2257, ber. 350.2246. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.60–1.72 (m, 4H, CH₂), 1.74–1.96 (m, 14H, CH₂), 2.41–2.57 (tt, 2H, ³J_{aa} = 10.5, ³J_{ac} = 3.6 Hz, CH), 7.14–7.36 (m, 10H, Aren-H). — ¹³C-NMR (62.90 MHz, CDCl₃): δ = 29.42, 31.25, 44.05, 75.15, 126.12, 126.92, 128.44, 147.13. — IR (KBr [cm⁻¹]): 538 (m), 702 (s), 763 (s), 829 (w), 877 (w), 953 (s), 1123 (m), 1217 (m), 1282 (m), 1388 (m), 1442 (m), 1494 (m), 1599 (w), 2926 (s), 3026 (w), 3512 (m).

trans,trans-14,14-Dimethyl-3,10-diphenyl-13,15-dioxadspiropentadecan (**22**)^[29]: 100 mg (28.5 mmol) Diol **20** in 10 ml 2,2-Diethoxypropan werden mit 3 mg *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und bei vermindertem Druck (500 mbar) 3 d bei 40°C gerührt. Es wird mit 10 ml CH₂Cl₂ versetzt und mit 5 ml ges. NaHCO₃-Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abdestilliert. Die zurückbleibende farblose, amorphe Substanz wird säulenchromatographisch gereinigt. Man erhält 0.101 g (91%) des geschützten Diols **22**. — GC/MS, *m/z* (%): 390, ber. 390 [M⁺] (1), 91 (100), Retentionszeit 16.49 min; MS, *m/z*: 390.2559, ber. 390.2559 [M⁺] (0.2%). — DC (SiO₂): R_f = 0.86 (CH₂Cl₂/PE₄₀₋₆₀/NEt₃, 100:50:1). — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.45 (s, 6H, CH₃), 1.64–2.12 (m, 16H, CH₂), 2.82–2.92 (m, 2H, CH), 7.14–7.34 (m, 10H, Aren-H). — ¹³C-NMR (62.90 MHz, CDCl₃): δ = 28.27, 30.15, 31.13, 38.95, 83.54, 105.40, 125.77, 127.04, 128.31, 145.18. — IR (KBr [cm⁻¹]): 699 (s), 758 (w), 1008 (m), 1050 (m), 1077 (m), 1222 (s), 1263 (w), 1374 (m), 1449 (m), 1494 (w), 1601 (w), 1718 (w), 2933 (s), 3394 (w).

Diketon **28** wurde nach den von McMurry^[24] beschriebenen Syntheschritten hergestellt^[25]. Analytische Daten: 0.7% Ausb. (Ausgehend von 1,4-Cyclohexandion), Schmp. 258–261°C (CH₂Cl₂). — MS, *m/z*: 432.3027, ber. 432.3028 [M⁺] (100%). — DC (Al₂O₃): R_f = 0.52 (CH₂Cl₂). — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2.27 (sb, 16H, CH₂), 2.25 (sb, 8H, CH₂), 2.40 (tb, 8H, ³J = 7 Hz, CH₂), 2.55 (t, 8H, ³J = 7 Hz, CH₂). — ¹³C-NMR (62.90 MHz, CDCl₃): δ = 26.62, 28.87, 29.18, 29.38, 40.66, 124.22, 128.19, 129.39, 132.40, 213.15. — IR (KBr [cm⁻¹]): 1009 (w), 1213 (m), 1442 (m), 1717 (s), 2838 (s), 2902 (m), 2974 (s).

Hexacyclo[16.2.2.2^{2,5}.2^{6,9}.2^{10,13}.2^{14,17}]tricontia-1,5,9,13,17-pentaen (**29**): 0.87 g (5.66 mmol) Titantrichlorid und 0.95 g (14.5 mmol) aktiviertes Zink-Kupfergemisch^[24] werden im Argon-Gegenstrom in einen 100-ml-Rundkolben übergeführt. Hierzu gibt man 50 ml wasserfreies DME und erhitzt unter Argon 5 h zum Sieden. In einen 5-ml-Soxhlet-Extraktor werden 59 mg (0.14 mmol) des in DME schwerlöslichen Diketons **28** gegeben, und dieser wird im Argon-Gegenstrom zwischen Kühler und Rundkolben gesetzt. Es wird 20 h unter Rückfluß erhitzt, wodurch das Diketon **28** langsam in die Reaktionslösung gelangt. Nach Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit 50 ml ges. Na₂CO₃-Lösung und 50 ml CHCl₃ versetzt, der schwarze Niederschlag abfiltriert und noch dreimal mit je 40 ml CHCl₃ gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige Phase noch einmal mit 40 ml CHCl₃ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet und die organischen Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand enthält neben weiteren Verunreinigungen das Pentaen **29**, das durch die hochaufgelöste Masse im Massenspektrum nachgewiesen wurde. — MS, *m/z* (%): 400.3138, ber. 400.3130 [M⁺] (6), 71 (100).

4,4'-Bis(3-hydroxy-7,12-dioxaspiro[5.6]dodecan-3-yl)biphenyl (**30**): In einer ausgeheizten Apparatur (250-ml-Dreihalskolben mit Kühler und 50-ml-Tropftrichter) werden unter Argon 4.86 g (200 mmol) Magnesiumspäne in 30 ml wasserfreiem THF vorgelegt. Hierzu wird innerhalb von 2 h eine Lösung aus 15.6 g (50 mmol) 4,4'-Dibrombiphenyl und 8.62 ml (18.8 g, 100 mmol) 1,2-Dibromethan in 30 ml wasserfreiem THF getropft. Anschließend wird 1 h zum gelinden Sieden erhitzt. Hierzu tropft man innerhalb von 0.5 h eine Lösung von 18.4 g (100 mmol) 7,12-Dioxaspiro[5.6]dodecan-3-on in 20 ml wasserfreiem THF und erhitzt noch 1.5 h unter Rückfluß. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird die Lösung auf 100 g gestoßenes Eis gegossen, und 200 ml ges. NH₄Cl-Lösung werden zugegeben. Es wird dreimal mit 100 ml CH₂Cl₂ ausgeschüttelt. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen mit Na₂SO₄ wird das Lösungsmittel abdestilliert. Der verbleibende farblose Feststoff wird

Tab. 1. Kristallographische Daten der Verbindungen 8, 9, 17, 18 und 24

| | 8 | 9 | 17 | 18 | 24 |
|--|---|--|--|--|-----------------------------------|
| Kristallparameter | | | | | |
| Empirische Formel | C ₁₈ H ₁₈ Br ₂ | C ₁₈ H ₁₈ I ₂ | C ₂₀ H ₂₂ O ₂ Br ₂ | C ₂₀ H ₂₂ O ₂ Br ₂ | C ₂₄ H ₂₈ S |
| Molmasse [a. m. u.] | 394.1 | 488.1 | 454.2 | 454.2 | 348.5 |
| Kristall-Farbe | farbl. Blöcke | farbl. Blöcke | farbl. Platten | farbl. Blöcke | farbl. Blöcke |
| Kristalldim. [mm] | 0.4·0.4·0.4 | 0.3·0.35·0.4 | 0.4·0.8·0.85 | 0.25·0.4·0.7 | 0.7·0.8·0.9 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin | triklin | orthorhombisch | monoklin |
| Raumgruppe | P2 ₁ /c (Nr. 14) | P2 ₁ /n (Nr. 14) | P $\bar{1}$ (Nr. 2) | Pbca (Nr. 61) | C2/c (Nr. 15) |
| a [Å] | 6.366(1) | 19.211(4) | 7.424(2) | 14.011(2) | 19.312(5) |
| b [Å] | 25.951(4) | 14.870(3) | 9.653(3) | 13.551(2) | 5.426(1) |
| c [Å] | 9.665(1) | 19.970(4) | 12.911(4) | 20.111(3) | 19.131(5) |
| α [°] | | | 91.76(2) | | |
| β [°] | 96.01 (1) | 115.96 (1) | 94.24(2) | | 107.56 (2) |
| γ [°] | | | 92.54(2) | | |
| V [Å ³] | 1588.5(3) | 5129(2) | 921.2(4) | 3818(1) | 1911(1) |
| Z | 4 | 12 | 2 | 8 | 4 |
| ρ (ber.) [gcm ⁻³] | 1.65 | 1.90 | 1.64 | 1.58 | 1.21 |
| μ (Mo-K α) [mm ⁻¹] | 5.04 | 3.67 | 4.41 | 4.22 | 0.17 |
| F(000) | 784 | 2784 | 456 | 1824 | 752 |
| Strukturlösung und -verfeinerung | | | | | |
| Parameter | 181 | 541 | 218 | 217 | 114 |
| Gemessene Reflexe | 5958 | 9758 | 3525 | 3323 | 3583 |
| Unabh. Reflexe | 2799 | 9084 | 3251 | 3323 | 2175 |
| Beobachtete Reflexe | | | | | |
| mit F > 3 σ (F) | 1706 | 4933 | 2380 | 1612 | 1784 |
| R | 0.053 | 0.049 | 0.042 | 0.070 | 0.052 |
| R _w | 0.049 | 0.051 | 0.045 | 0.054 | 0.057 |
| Wichtungsschema | g = 0.0005 | g = 0.0010 | g = 0.0010 | g = 0.0005 | g = 0.0015 |
| w ⁻¹ = σ^2 (F) + gF ² | | | | | |
| Restelektronendichte | | | | | |
| (max./min.) [eÅ ⁻³] | 0.49/-1.09 | 0.65/-0.67 | 0.88/-0.51 | 0.78/-0.69 | 0.51/-0.20 |
| Meßparameter | | | | | |
| Scan-Bereich | 1.00° + 0.35tan θ | 1.00° | 1.20° | 1.10° + 0.35tan θ | 1.20° |
| Temperatur [K] | 293 | 293 | 293 | 193 | 293 |
| gem. Bereich | 4° < 2 θ < 50° | 3° < 2 θ < 50° | 3° < 2 θ < 50° | 4° < 2 θ < 50° | 3° < 2 θ < 55° |
| | -7 ≤ h ≤ 7 | -22 ≤ h ≤ 20 | 0 ≤ h ≤ 8 | 0 ≤ h ≤ 16 | -24 ≤ h ≤ 23 |
| | -30 ≤ k ≤ 30 | 0 ≤ k ≤ 17 | -11 ≤ k ≤ 11 | 0 ≤ k ≤ 16 | 0 ≤ k ≤ 7 |
| | 0 ≤ l ≤ 11 | 0 ≤ l ≤ 23 | -15 ≤ l ≤ 15 | -23 ≤ l ≤ 0 | 0 ≤ l ≤ 24 |

säulenchromatographisch gereinigt [DC (SiO₂): R_f = 0.52 (PE₄₀₋₆₀/EE/NEt₃, 10:10:1)]. Man erhält 7.2 g (27%) des farblosen Produkts **30**, Schmp. 208°C. — MS, *m/z* (%): 522.2985, ber. 522.2981 [M⁺] (7), 129 (100). — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.57–2.22 (m, 26H, CH₂), 3.71 (sb, 4H, OCH₂), 3.76 (sb, 4H, OCH₂), 7.56 (s, 8H, Aren-H). — ¹³C-NMR (62.90 MHz, CDCl₃): δ = 29.66, 29.74, 29.84, 35.92, 61.73, 61.86, 72.68, 100.55, 125.12, 126.83, 139.26, 147.71. — IR (KBr [cm⁻¹]): 558 (m), 752 (s), 820 (s), 989 (s), 1056 (s), 1108 (vs), 1214 (s), 1263 (s), 1366 (s), 1430 (s), 1495 (s), 1700 (m), 2934 (vs), 3383 (vs).

4,4'-Bis(4-oxo-1-cyclohexen-1-yl)biphenyl (**31**): 7.20 g (13.8 mmol) **30** in 50 ml CH₂Cl₂ werden mit 50 ml 20 N H₂SO₄ versetzt und 6 h bei Raumtemp. gerührt. Die abgetrennte organische Phase wird zuerst mit Wasser, dann mit gesättigter Na₂CO₃-Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet und

das Lösungsmittel abdestilliert. Man erhält 4.43 g (94%) des farblosen Diketons **31**, Schmp. 238°C. — MS, *m/z*: 342.1625, ber. 342.1620 [M⁺] (100%). — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2.67 (tb, 4H, ³J = 6.9 Hz, CH₂), 2.94 (td, 4H, ³J = 6.9, ⁴J = 1.2 Hz, CH₂), 3.09 (dt, 4H, ³J = 3.9, ⁴J = 1.6 Hz, CH₂), 6.16 (tt, 2H, ³J = 3.9, ⁴J = 1.2 Hz, Alken-H), 7.53 (AA'BB', 8H, Aren-H). — ¹³C-NMR (62.90 MHz, CDCl₃): δ = 27.88, 38.76, 40.05, 121.17, 125.73, 127.00, 137.29, 139.57, 139.74, 210.07. — IR (KBr [cm⁻¹]): 791 (s), 1195 (m), 1400 (w), 1711 (vs), 2924 (w).

4,4'-Bis(4-oxocyclohexyl)biphenyl (**32**): 2.50 g (7.30 mmol) des Diketons **31** werden mit 140 ml CH₂Cl₂, 140 ml EtOH und 400 mg Pd/C (5%) versetzt und 3 d unter einem H₂-Druck von 2.5 bar bei Raumtemp. geschüttelt. Der Katalysator wird abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Aus dem Rückstand erhält man 890 mg (35%) des farblosen Diketons **32** durch Ausfällen mit 80 ml Ethanol

(Schmp. 221 °C). — MS, m/z : 346.1936, ber. 346.1933 [M^+] (100%). — DC (SiO₂): R_f = 0.26 (CH₂Cl₂/MeOH, 100:1), DC (Al₂O₃): R_f = 0.52 (CH₂Cl₂/PE₄₀₋₆₀, 2:1). — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.98 (m, 4H, CH₂H₂), 2.25 (dm, 4H, ² J = 12 Hz, CH₂H₂), 2.53 (m, 8H, CH₂), 3.07 (tt, 4H, ³ J = 12, ³ J = 3 Hz, CH₂), 7.43 (AA'BB', 8H, Aren-H). — ¹³C-NMR (62.90 MHz, CDCl₃): δ = 33.95, 41.33, 42.36, 127.14 doppelt, 139.12, 143.80, 211.05. — IR (KBr [cm⁻¹]): 814 (s), 1162 (s), 1329 (w), 1419 (w), 1496 (m), 1714 (vs), 2857 (w), 2935 (m).

Röntgen-Kristallstrukturanalysen von **8**, **9**, **17**, **18** und **24**^[10]: Die Bestimmung der Gitterkonstanten und die Messung der Reflexintensitäten erfolgten auf einem Enraf-Nonius-CAD4- (**8**, **18**) bzw. Nicolet-R3m/V-Vierkreisdiffraktometer (**9**, **17**, **24**) mit graphitmonochromatisierter Mo-K_α-Strahlung (ω-Scans, λ = 71.073 pm). Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst. Strukturlösungen und -verfeinerungen wurden mit dem SHELXTL-Plus-Programmsystem^[31] durchgeführt. Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop, H-Atome durch Differenz-Elektronendichtebestimmung lokalisiert und mit einem Riding-Modell verfeinert. Bei **8** und **9** wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm DIFABS^[32], bei **17** und **18** eine semi-empirische Absorptionskorrektur auf der Basis von ψ -Scans durchgeführt. Bei **17** wurde eine Extinktionskorrektur durchgeführt. Die farblosen Kristalle der Verbindungen **8** und **9** wurden aus Petrolether (40–60 °C), der Verbindungen **17** und **24** aus CDCl₃ und der Verbindung **18** durch Dampfdiffusion von Aceton in CH₂Cl₂ erhalten. Die kristallographischen Daten sind in Tab. 1 aufgeführt.

[1] F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **1983**, *115*, 157–159.

[2] F. Vögtle, *Reizvolle Moleküle der Organischen Chemie*, Teubner, Stuttgart, **1989**; F. Vögtle, *Fascinating Molecules in Organic Chemistry*, Wiley, Chichester, **1992**.

[3] F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123–1146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101–1123. P. M. Ajayan, S. Lijima, *Nature* **1993**, *361*, 333–334.

[4] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, 2. Aufl., Teubner, Stuttgart, **1992**; F. Vögtle, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, **1991**.

[5] V. C. Parekh, P. C. Guha, *J. Indian Chem. Soc.* **1934**, *11*, 95–100.

[6] J. Franke, Diplomarbeit, Institut für Organische Chemie und Biochemie, Universität Bonn, **1983**.

[7] W. Z. Heldt, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 3897–3902.

[8] H. Drews, E. K. Fields, S. Meyerson, *Chem. Ind. (London)* **1961**, 1403–1404.

[9] W. Baker, W. D. Ollis, T. S. Zeally, *J. Chem. Soc.* **1952**, 1447–1451; allerdings scheint bisher nicht über Aromaten-Kupplungen nach dieser Methode berichtet worden zu sein.

[10] G. Schaden, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1977**, *32*, 805–806; vgl. F. Ott, J. Breitenbach, M. Nieger, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 97–101.

[11] C. F. Wilcox, Jr., K. R. Lassila, S. Kang, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4333–4339; S. Kanoktanaporn, J. H. A. McBride, T. J. King,

J. Chem. Res. Synop. **1980**, 203–207; S. Kanoktanaporn, J. H. A. McBride, *J. Chem. Res. Miniprint* **1980**, 2901–2910.

[12] J. Franke, F. Vögtle, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3445–3448.

[13] Y. Miyahara, T. Inazu, T. Koshino, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5277–5280.

[14] L. A. Paquette, R. E. Moerck, B. Harrichia, P. D. Magnus, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1597–1599.

[15] D. Tanner, B. Thulin, O. Wennerström, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **1979**, *33*, 464–465.

[16] P. A. Ksoll, Dissertation, Institut für Organische Chemie und Biochemie, Universität Bonn, **1987**.

[17] Y. Kobayashi, I. Kumadaki, *J. Chem. Res.* **1977**, 215.

[18] S. G. Levin, A. S. Ng, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 392–394. Die Alkohole **8** und **9** der Lit.^[18] mußten entgegen den Angaben vor der Reduktion säulenchromatographisch getrennt werden.

[19] H. A. Staab, F. Binnig, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 293–305; F. Vögtle, K. Kadei, *ibid.* **1991**, *124*, 903–907.

[20] Berechnungen durchgeführt von Dr. P. M. Windscheif, Institut für Organische Chemie und Biochemie, Universität Bonn, **1993**; PM3, MOPAC 6.0 auf IBM RS 6000/560 RHF, closed shell, Singulett-Grundzustand; PM3: J. J. P. Steward, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209–221; J. J. P. Steward, *J. Comp. Aided Mol. Design* **1990**, *4*, 1.

[21] Das Molekül **22** könnte als „ π -Pinzette“ interessant sein; vgl. C. W. Chen, H. W. Whitlock Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4921–4922; C. S. Wilcox, L. M. Greer, V. Lynch, *ibid.* **1987**, *109*, 1865–1867; S. C. Zimmermann, C. M. VanZyl, *ibid.* **1987**, *109*, 7894–7896; S. C. Zimmermann, C. M. VanZyl, G. S. Hamilton, *ibid.* **1989**, *111*, 1337–1381; S. C. Zimmermann, W. Wu, Z. Zeng, *ibid.* **1991**, *113*, 196.

[22] H. Redlof, F. Vögtle, H. Puff, H. Reuter, P. Woller, *J. Chem. Research (S)* **1984**, 314–315.

[23] R. M. Kellogg, M. Noteboom, J. K. Kaiser, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 1641–1648; nach unserer Ansicht müßte die Verbindung **9** jener Arbeit nach IUPAC die *trans-trans*-Konfiguration haben; R. M. Kellogg, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 2165–2184; D. J. Humphreys, C. E. Newall, G. H. Phillips, G. A. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1978**, 45–64.

[24] J. E. McMurry, G. J. Haley, J. R. Matz, J. C. Clardy, G. Van Duyne, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5018–5019; J. E. McMurry, G. J. Haley, J. R. Matz, J. C. Clardy, J. Mitchell, *ibid.* **1986**, *108*, 515–516; J. E. McMurry, G. J. Haley, J. R. Matz, J. C. Clardy, G. Van Duyne, R. Gleiter, W. Schäfer, D. H. White, *ibid.* **1986**, *108*, 2932–2938.

[25] R. Friederich, Diplomarbeit, Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn, **1990**.

[26] J. A. Hyatt, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 129–131.

[27] H. Redlof, Dissertation, Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn, **1984**.

[28] T. Ogino, K. Mochizuki, *Chem. Lett.* **1979**, 443–446.

[29] S. J. Angyal, R. M. Hoskinson, *J. Chem. Soc.* **1962**, 2985–2991.

[30] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57198, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[31] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS (1989)*, Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin, USA.

[32] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1983**, *39*, 158–166.