

Neue [m.n]Cyclophane durch sukzessive Ketonpyrolyse

Erich Schmohele^a, Frank Ott^a, Jörg Breitenbach^a, Martin Nieger^b und Fritz Vögtle^{*a}

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn^a,
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Bonn^b,
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn

Eingegangen am 27. Mai 1993

Key Words: Pyrolysis / Decarbonylation / Ketone pyrolysis, successive / Cyclophanes

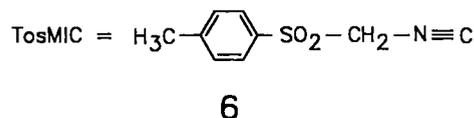
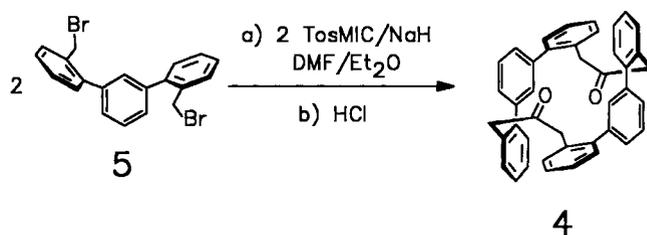
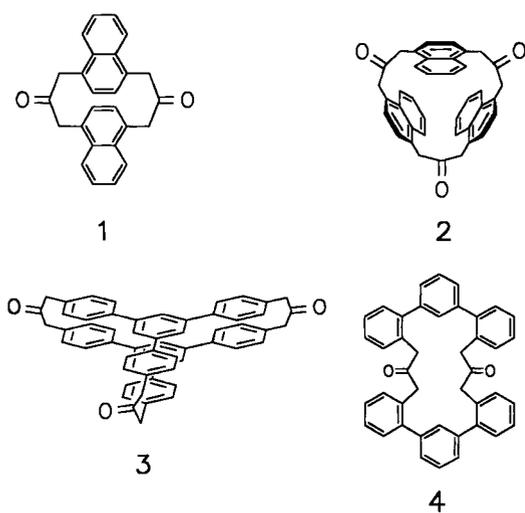
New [m.n]Cyclophanes by Successive Ketone Pyrolysis

The new cyclophane ketones **7**, **10**, **11**, **13**, **14**, and **16** and the known hydrocarbons **8** and **15** are obtained by successive thermal elimination of carbon monoxide with C–C bond forma-

tion from the known [3_n]cyclophane(ones)_n and the new terphenylophanedione **4**. X-ray structure analyses of the ketones **3** and **4** and the *anti*-isomer of the ketone **7a** are performed.

Die sukzessive Ketonpyrolyse^[1–3] zur Ringverengung cyclischer Oligo-Ketone haben wir an weiteren Beispielen auf ihre Anwendungsbreite hin untersucht. Zu diesem Zweck wurden die beschriebenen cyclischen Ketone **1**, **2**^[4], **3**^[1] und das neue Diketon **4** durch Cyclisierung mit TosMIC^[15] dargestellt.

mit 5% Ausbeute. Die Ketone **1**, **2**^[4] und **3**^[1] wurden nach Literaturangaben erhalten.



Daß es bei **1–4** zu einer Kohlenmonoxid-Eliminierung unter gleichzeitiger C–C-Bindungsknüpfung kommt, wird schon durch ihre Massenspektren nahegelegt: In allen Fällen beobachtet man ausgehend vom Molekülpeak eine der Anzahl der Carbonylgruppen entsprechende Abspaltung von 28 Masseneinheiten (Kohlenmonoxid) und Mehrfachen davon.

1. Macrocyclische Ketone

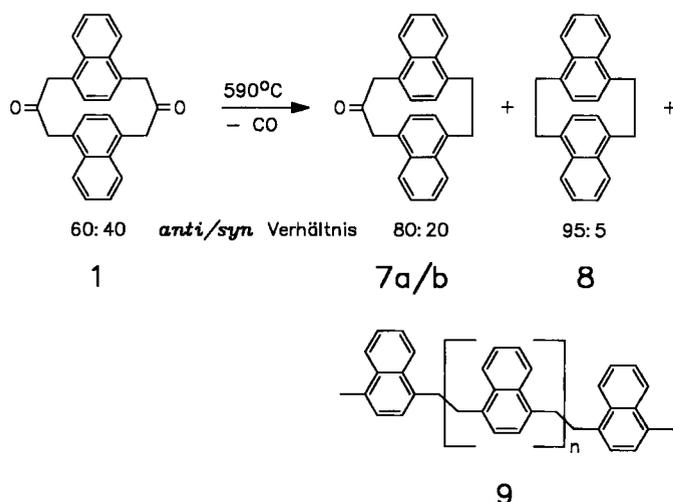
Die Darstellung des bisher nicht beschriebenen Diketons **4** erfolgte durch Zugabe von NaH zu einer Lösung aus der Bis(brommethyl)verbindung **5**^[6] und *p*-Tolylsulfonylmethylisocyanid (TosMIC **6**) in wasserfreiem DMSO/Diethylether

2. Pyrolysen

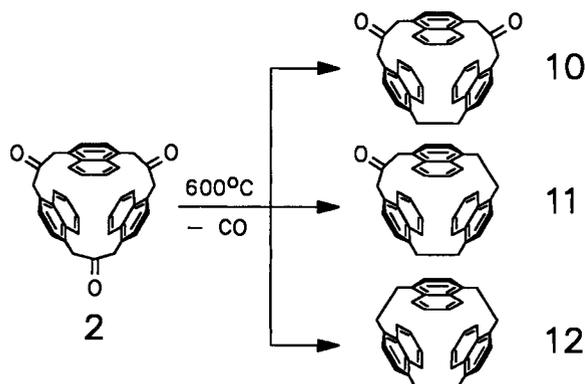
Die aus den Massenspektren der Ketone **1–4** ersichtliche Eliminierung von Kohlenmonoxid konnte durch Blitz-Vakuum-Pyrolyse (FVP)^[7] bei allen cyclischen Carbonylverbindungen präparativ durchgeführt werden. Die Pyrolysen wurden dabei nach den Ergebnissen von GC/MS-spektroskopischen Produktanalysen optimiert. Das Diketon **1** spaltet bei 590 °C stufenweise Kohlenmonoxid unter Bildung des Monoketons **7** (20% Ausbeute) und des Kohlenwasserstoffs **8**^[8] (5% Ausbeute) ab. **1** wurde bei der Pyrolyse als Gemisch der bei der Darstellung anfallenden *anti*- und *syn*-Isomeren (Verhältnis 60:40)^[4] eingesetzt. Im Monoketon **7** beträgt das *anti*/*syn*-Verhältnis **7a**:**7b** 80:20 und im Kohlenwasserstoff **8** 95:5.

Die Hauptreaktion der Pyrolyse von **1** unter den angegebenen Bedingungen ist allerdings eine Polymerisation unter Bildung eines transparenten, folienartigen, hochmolekularen Kohlenwasserstoffs, der sich an der Wand des Pyrolyserohres „filmartig“ abscheidet und als flexibler Schlauch abgezogen werden kann. Das Festkörper-¹³C-NMR-Spektrum^[9] dieses Polymeren zeigt insgesamt vier Si-

gnale, von denen drei mit $\delta = 136$, 132 und 125 im aromatischen Bereich liegen, während das vierte Signal im aliphatischen Bereich bei $\delta = 33$ absorbiert. Durch ein Dephasierungs-Experiment konnten die Absorptionen bei $\delta = 136$ und 132 quartären Kohlenstoffen zugeordnet werden. Zusammen mit dem Intensitätsverhältnis der Signale von 1:1:3:1 kann davon ausgegangen werden, daß es sich bei dem Polymer **9** um ein Strukturanaloges des Poly-*p*-xylylens^[10] handelt, bei dem die *p*-Xylylen- durch 1,4-substituierte Naphthalin-Einheiten ersetzt sind. Eine Unterdrückung der Polymerisation wie bei [3.3]Paracyclophan-2,11-dion, z.B. durch Anwendung niedriger Pyrolysetemperaturen^[3], war hier nicht möglich.



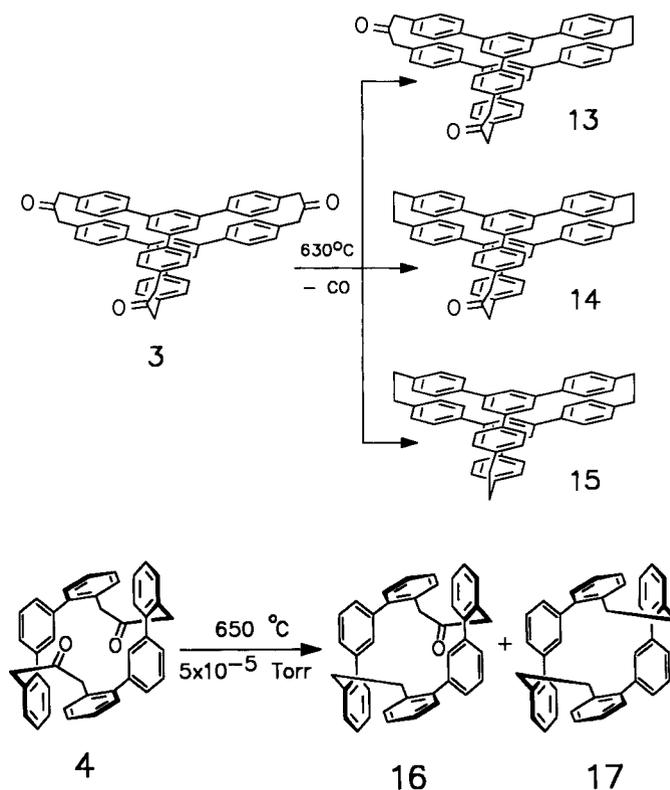
Ausgehend von dem Triketon **2** werden bei einer Pyrolysetemperatur von 600°C die Ketone **10** und **11** mit 17 bzw. 20% Ausbeute und der Kohlenwasserstoff **12** mit 12% Ausbeute gebildet. Ein Polymerisationsprodukt, ähnlich dem beim Keton **1** gefundenen, konnte lediglich in geringen Mengen nachgewiesen werden.



Die thermische CO-Eliminierung aus dem Triketon **3** verläuft bei 630°C ebenfalls sukzessiv unter Bildung des Diketons **13** (8% Ausbeute), des Monoketons **14** (14%) und des Kohlenwasserstoffs **15** (15%)^[11].

Das *meta*-Terphenyldion **4** verhält sich analog zu den Thermolysen der cyclischen Ketone **1–3**. Nach der Pyrolyse bei 650°C lassen sich durch chromatographische Auf-

arbeitung das Monoketon **16** (18% Ausbeute) und der Kohlenwasserstoff **17** (6%) isolieren^[12].



3. Röntgen-Kristallstrukturen

Die Kristallstruktur des Triketons **3** zeigt, daß es analog zu entsprechend dreifach verbrückten [3₃](1,3,5)Cyclophanen^[13] auch hier nicht zur gleichsinnigen Ausrichtung der drei Carbonylgruppen im Kristallgitter kommt (Abb. 1). Die

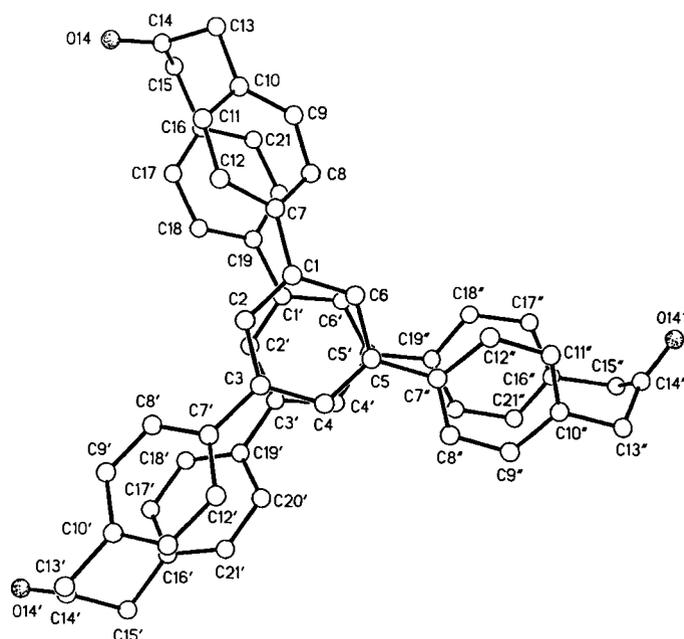


Abb. 1. Perspektivische Ansicht von **3** mit Bezeichnung der Atome (Röntgenkristallstruktur)

Benzolringe von **3** befinden sich nicht in einer „Face-to-face“-Anordnung, sondern zeigen eine geringe propellerartige Verdrillung. Die Winkel der Ebenennormalen der Benzolringe der „oberen Ebene“ zum mittleren Benzolring betragen 151, 146 und 33°, diejenigen der darunter liegenden Benzolringe 155, 144 und 30°. Sie liegen in keinem Fall deklungsgleich übereinander. Die Abstände zwischen den Schwerpunkten der zentralen Benzolringe der beiden Triphenylbenzolebenen betragen 392 pm. In der Elementarzelle von **3** befindet sich zusätzlich fehlgeordneter Diethylether (d. h. 4 Moleküle Diethylether/Elementarzelle)^[14].

Abb. 2 zeigt die Struktur des Diketons **4** im Kristall. Die äußeren Benzolringe der Terphenyl-Einheiten sind unterschiedlich stark abgewinkelt, während die inneren Benzolringe fast senkrecht zueinander stehen.

Die Röntgen-Kristallstruktur des *anti*-Isomers **7a** (Abb. 3) zeigt die für kurzketzig verbrückte Paracyclophane typische wannenförmige Deformation der verklammerten Benzolringe^[15].

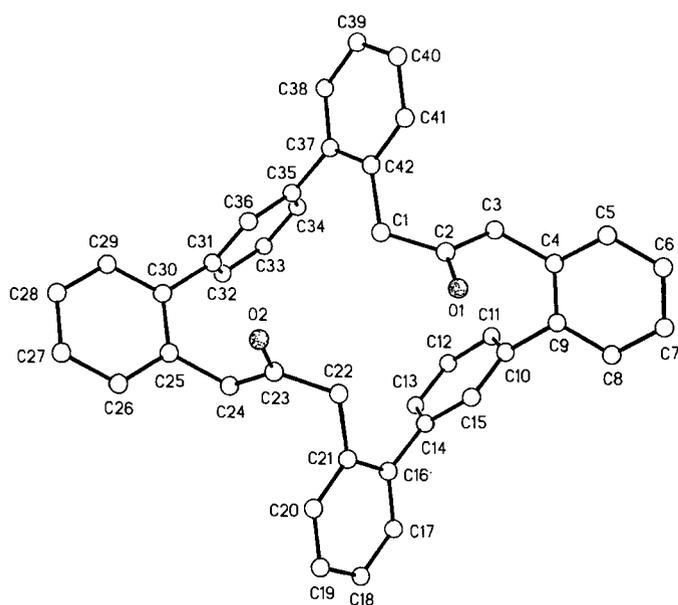


Abb. 2. Perspektivische Ansicht von **4** mit Bezeichnung der Atome (Röntgenkristallstruktur)

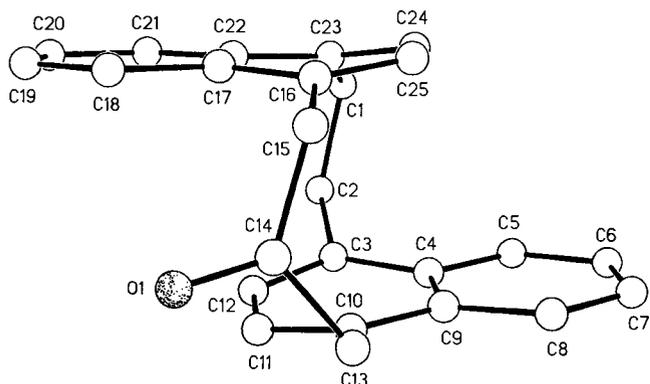


Abb. 3. Perspektivische Ansicht des *anti*-Isomeren **7a** mit Bezeichnung der Atome (Röntgenkristallstruktur)

Die durch die Summe der Winkel α und β angegebene Deformation beträgt beim Keton **7a** auf der $\text{CH}_2\text{—CH}_2$ -verbrückten Seite annähernd 21°, während die Deformation auf der längeren, $\text{CH}_2\text{—CO—CH}_2$ -verbrückten Seite im Mittel nur 14° ausmacht.

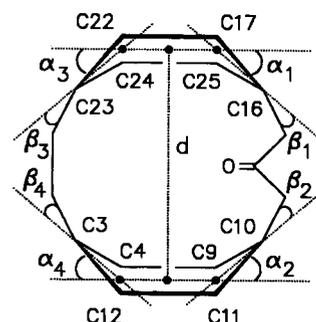


Abb. 4. Definition der Winkel α und β im Monoketon **7a**

Tab. 1. Winkel α und β im *anti*-Isomeren **7a**

Winkel	[°]	Winkel	[°]	$\alpha + \beta$ [°]
α_1	3.4	β_1	11.7	15.1
α_2	9.5	β_2	4.2	13.7
α_3	9.5	β_3	11.1	20.6
α_4	10.7	β_4	11.2	21.9

Der Abstand d zwischen den beiden Naphthalin-Einheiten beträgt 322 pm vom Schwerpunkt der beiden „face-to-face“-angeordneten Benzolringe.

4. NMR-Spektren

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Monoketons **7** zeigt das Auftreten der beiden stabilen Konformationsisomere **7a/7b**. So werden die intraannularen Protonen (H_i) im Falle des *anti*-Isomeren **7a** aufgrund des Anisotropiekegels der Aromatenringe stark abgeschirmt, und ihre Signale sind zu hohem Feld verschoben: AB-System mit Schwerpunkt bei $\delta = 5.7$ (Resonanzen bei $\delta = 5.42$ und 6.03 , $^3J = 7.14$ Hz). Die entsprechenden Protonen des *syn*-Isomeren **7b** dagegen liegen nicht im Anisotropiebereich der Naphthalinringe: AB-System mit Schwerpunkt bei $\delta = 6.8$ (Resonanzen bei $\delta = 6.66$ und 6.90 , $^3J = 6.90$ Hz). Entgegengesetzte Verschiebungen sind bei den äußeren Protonen (H_{aa} und H_{b}) zu beobachten: im Falle des *syn*-Isomeren **7b** sind sie stärker hochfeldverschoben (Multipletts bei $\delta = 6.9$ und 7.4) als beim *anti*-Isomeren **7a** (Multipletts bei $\delta = 7.85$ und 7.5)^[16].

Die Wasserstoffatome der CH_2 -Brücken der beiden Konformationsisomere **7a** und **7b** sind chemisch nicht äquivalent. Die $\text{CH}_2\text{—CO—CH}_2$ -Protonen ergeben ein AB-System mit geminalen Kopplungskonstanten von $^2J = 14$ Hz beim *anti*-Isomer **7a** ($\delta = 3.7$ und 4.3) und $^2J = 13$ Hz beim *syn*-Isomer **7b** ($\delta = 3.94$ und 4.35). Die Wasserstoffatome der Methylengruppen in den CH_2CH_2 -Brücken erzeugen aufgrund geminaler Kopplungen untereinander und Kopplun-

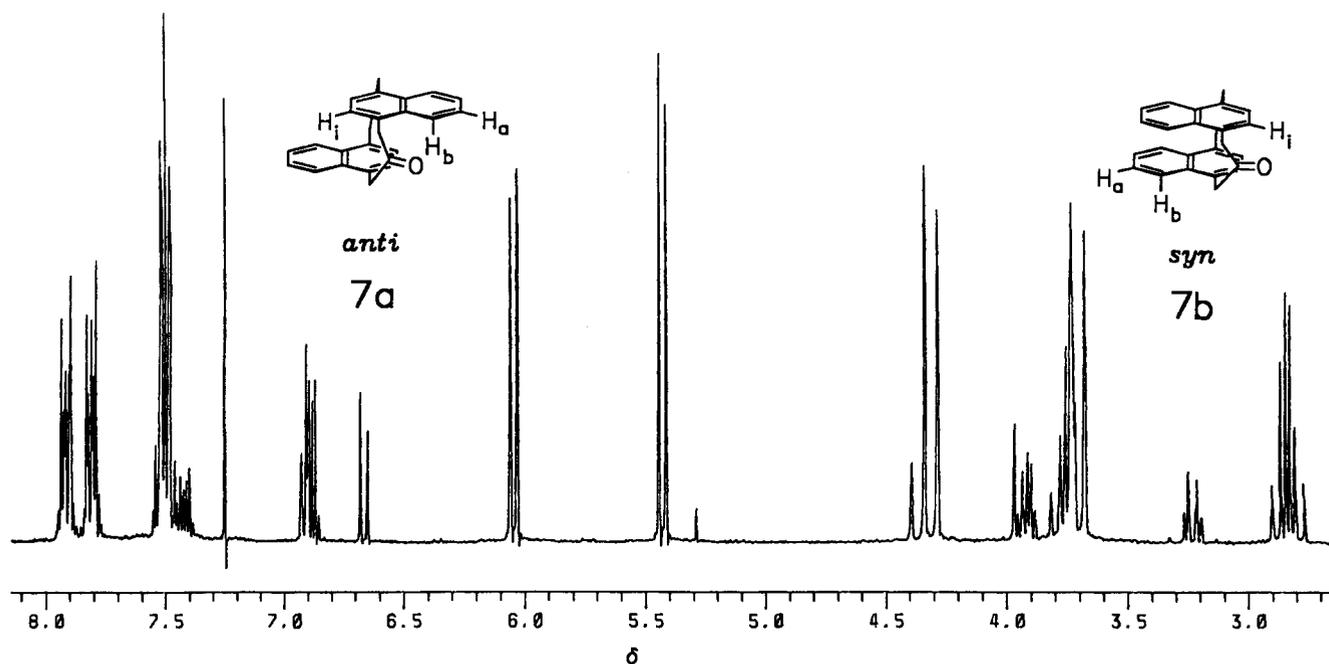


Abb. 5. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Isomerengemischs aus **7a** und **7b** (250 MHz, CDCl_3)

gen zur benachbarten Methylengruppe Spinsysteme höherer Ordnung: Die Resonanzen erscheinen im Falle des *anti*-Isomeren **7a** bei $\delta = 2.8$ und 3.7 und beim *syn*-Isomeren **7b** bei $\delta = 3.2$ und 3.9 .

Ein Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **10** und **11** zeigt, daß die Signale der Methylengruppen in den Ketobrücken sowie in den Ethano-Brücken des Diketons **10** Singulett bilden, während die Methylengruppen der CH_2CH_2 -Brücken im Monoketon **11** und Kohlenwasserstoff **12** als verbreiterte Signale zu sehen sind. Bei Raumtemperatur ist daher im 20gliedrigen Diketon **10** die konformative Starrheit nahezu aufgehoben, während im Falle des Monoketons **11** und stärker im noch ringengeren Kohlenwasserstoff **12** schon bei Raumtemperatur eine Beeinträchtigung der Molekülbeweglichkeit festzustellen ist: Im Kohlenwasserstoff **12** ist zusätzlich die Absorption der aromatischen Wasserstoffatome am 1,4-substituierten Aromatenring verbreitert. Temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Ketons **11** ergeben eine Koaleszenz-Temperatur T_c für die CH_2CH_2 -Brückenprotonen bei 7°C (280 K, $\Delta\nu = 125$ Hz), woraus sich ein ΔG^\ddagger -Wert von 55 kJ/mol ergibt. Für die längere $\text{CH}_2\text{—CO—CH}_2$ -Brücke dagegen liegt die Koaleszenz-Temperatur T_c bei -15°C (258 K, $\Delta\nu = 25$ Hz), woraus sich ein ΔG^\ddagger -Wert von 54 kJ/mol errechnet^[17].

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Terphenylophane **4**, **16** und **17** zeigen die erwarteten Verschiebungen der Signale der 2'-

H-Atome der inneren *meta*-Phenylringe der Terphenyl-Einheiten. Die Verkürzung der Brücken beim Übergang vom Diketon **4** zum Kohlenwasserstoff **17** bewirkt eine weitere Annäherung dieser beiden H-Atome an die Anisotropiepegel der äußeren *ortho*-Phenylringe, was sich in einer zunehmenden Hochfeldverschiebung der 2'- H_i -Signale bemerkbar macht.

Der Kohlenwasserstoff **17** zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die acht Protonen der Ethano-Brücken ein verbreitertes Singulett. Bei -70°C spaltet das bei Raumtemperatur gemittelte Singulett der Methylengruppen zu einem AX-System auf. Die Koaleszenztemperatur T_c liegt bei 0°C (273 K): Mit $J_{\text{AX}} = 8.45$ Hz, $\Delta\nu = 142.5$ Hz und $T_c = 273$ K errechnet sich $\Delta G^\ddagger \approx 54$ kJ/mol.

Als Schlußfolgerung ergibt sich auch bei diesen neuen Beispielen, daß die sukzessive Ketonpyrolyse bei recht unterschiedlichen Ketongerüsten als zuverlässige Methode zur C—C-Bindungsknüpfung eingesetzt werden kann.

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$: Bruker WM-250 (250 MHz). — $^{13}\text{C-NMR}$: Bruker WM-250 (62.9 MHz). — Schmp.: Kofler-Mikroskop-Heiztisch. — EIMassenspektren: MS-30 und MS-50 (70 eV) Fa. A.E.I. Manchester, England. — FAB-Massenspektren: Concept 1H Kratos Analytical Ltd. Manchester, England. — Säulenchromatographie: (40–60 μm) (Merck). — IR: Perkin Elmer 1600 FT-IR. — GC-MS: GC Hewlett-Packard 5890, Serie 2; MS Hewlett-Packard 5989 A.

[3.3](2,2'')-1,1':3',1''-Terphenylophan-2,23-dion (**4**): 6.50 g (15.6 mmol) 2,2''-Bis(brommethyl)-1,1':3',1''-terphenyl (**5**)^[6] werden mit 2.8 g (15.6 mmol) 4-Tolylsulfonylethylisocyanid (**6**) in 350 ml mit Molekülsieb getrocknetem DMSO und 350 ml trockenem Diethylether gelöst. Bei Raumtemp. wird eine Suspension aus 50 ml trockenem Diethylether und 1.12 g (46.86 mmol) NaH während 60 min zugetropft. Es wird weitere 5 h bei Raumtemp. gerührt und dann durch Zugabe von 200 g Eis hydrolysiert. Die organische Phase

Tab. 2. Hochfeldverschiebungen der 2'- H_i -Signale in den Verbindungen **4**, **16** und **17**

Verbindung	δ
Diketon 4	6.95
Monoketon 16	6.50
Kohlenwasserstoff 17	6.32

wird mit 100 ml Dichlormethan abgetrennt und auf ca. 20–30 ml eingengt. Mit 30 ml konz. Chlorwasserstoffsäure wird 15 min hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, eingengt und säulenchromatographisch gereinigt ($R_f = 0.51$, Kieselgel, Laufmittel Dichlormethan). Ausb. 222 mg (5%), Schmp. 189–191 °C. — MS, m/z (%): 568.2393 (100) [M^+], ber. 568.2402. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.54$ (s, 8H, CH_2), 6.95 (t, 2H, 2'-H_i), 7.09–7.32 (m, 22H, H_{arom}). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 46.92$ (CH_2), 127.19, 127.80, 127.89, 128.39, 129.96, 130.19, 130.35 (CH_{arom}), 131.88, 141.18, 142.16 (C_{arom}), 205.72 (C=O). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1716 \text{ cm}^{-1}$ (C=O).

Pyrolyse von [3.3](1,4)Naphthalinophan-2,13-dion (1): 160 mg (0.44 mmol) des Ketons **1** wurden in vier Ansätzen zu je 40 mg bei ca. 10^{-5} Torr in einem einseitig geschlossenen Quarzrohr (Durchmesser 8 mm, Länge 400 mm) mit Hilfe zweier Ringöfen innerhalb von 10 min langsam verdampft. Das Quarzrohr wurde im Bereich der Pyrolysezone zuvor auf 590 °C erhitzt. Die Naphthalinophane **7** und **8** kondensierten dabei nach Austritt aus der Pyrolysezone an der Wand des Quarzrohres. Aus dem Pyrolysat wurden durch Säulenchromatographie mit Dichlormethan **7** ($R_f = 0.63$) und **8** ($R_f = 0.92$, Ausb. 5%^[7]) erhalten.

anti- und syn-[3.3](1,4)Naphthalinophan-2-on (7a und 7b): Ausb. 29.6 mg (20%) (*anti/syn*-Verhältnis 80:20), Schmp. 210–212 °C. — MS, m/z (%): 336.1517 (28) [M^+], ber. 336.1514. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): *anti*-Isomer **7a** $\delta = 2.8$ (m, 2H, CH_2), 3.73 (m, 2H, CH_2), 3.7 und 4.3 (AB, 4H, CH_2), 5.42 und 6.02 (AB, 4H, H_{arom}), 7.5 (m, 4H, H_{arom}), 7.8 (m, 2H, H_{arom}), 7.94 (m, 2H, H_{arom}); *syn*-Isomer **7b** $\delta = 3.23$ (m, 2H, CH_2), 3.9 (m, 2H, CH_2), 3.96 und 4.37 (AB, 4H, CH_2), 6.65 und 6.91 (AB, 4H, H_{arom}), 6.89 (m, 4H, CH_{arom}), 7.38–7.53 (m, 4H, CH_{arom}). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): *anti*-Isomer $\delta = 31.62$, 48.29 (CH_2), 205.18 (C=O); *syn*-Isomer $\delta = 30.63$, 51.1 (CH_2), 205.64 (C=O). Die Aromatensignale konnten aus dem Spektrum des Gemischs aus *anti*- und *syn*-Isomeren im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nicht eindeutig zugeordnet werden. Sie erscheinen bei $\delta = 124.10$, 124.36, 124.80, 125.20, 125.25, 125.33, 125.57, 126.38, 127.57, 127.73, 128.29, 130.14, 130.47, 132.06, 133.01, 133.18, 134.23, 134.41, 135.20. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1710 \text{ cm}^{-1}$ (C=O).

Pyrolyse von [3.3.3](1,4)Naphthalinophan-2,13,24-trion (2): 200 mg (0.36 mmol) des Ketons **2** wurden analog zu **1** bei 600 °C pyrolysiert. Aus dem Pyrolysat wurden mittels Säulenchromatographie mit Dichlormethan die Verbindungen **10** ($R_f = 0.34$), **11** ($R_f = 0.66$) und **12** ($R_f = 0.85$) erhalten.

[3.3.2](1,4)Naphthalinophan-2,13-dion (10): Ausb. 31.7 mg (17%), Schmp. 241–242 °C. — MS, m/z (%): 518.2241 (42) [M^+], ber. 518.2246. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 3.52$ (s, 4H, CH_2), 4.1 (s, 4H, CH_2), 4.18 (s, 4H, CH_2), 6.2 (s, 4H, H_{arom}), 6.21 (s, 2H, H_{arom}), 7.53 (m, 6H, H_{arom}), 8.12 (m, 6H, H_{arom}). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 32.12$, 46.67, 47.62 (CH_2), 124.51, 124.98, 125.38, 125.87, 125.92, 126.36, 126.89, 126.97, 127.04 (CH_{arom}), 128.95, 129.95, 132.54, 132.70, 136.08 (C_{arom}), 206.36 (C=O). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1710 \text{ cm}^{-1}$ (C=O). — $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{O}_2 \cdot 1/5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ (535.6): ber. C 85.66, H 5.72; gef. C 85.56, H 5.47.

[3.2.2](1,4)Naphthalinophan-2-on (11): Ausb. 35.3 mg (20%), Schmp. 265–267 °C. — MS, m/z (%): 490.2296 (33) [M^+], ber. 490.2296. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 3.5$ (s_{br}, 8H, CH_2), 4.2 (s, 4H, CH_2), 5.71 (s, 2H, H_{arom}), 6.2 und 6.55 (AB, 4H, H_{arom}), 7.5 (m, 6H, H_{arom}), 8.13 (m, 6H, H_{arom}). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 32.22$, 32.36, 47.68 (CH_2), 124.68, 124.78, 125.29, 125.30, 125.62, 125.75, 126.49, 126.78, 126.86 (CH_{arom}), 128.46, 132.14, 132.41, 134.04, 135.79 (C_{arom}), 206.33 (C=O). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1715 \text{ cm}^{-1}$ (C=O). — $\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{O} \cdot 1/3 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ (519.0): ber. C 86.41, H 5.96; gef. C 86.56, H 5.85.

[2.2.2](1,4)Naphthalinophan (12): Ausb. 35.3 mg (12%), Schmp. 303–304 °C. — MS, m/z (%): 462.2342 (58) [M^+], ber. 462.2348. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.6$ (br., 12H, CH_2), 6.6 (br., 6H, H_{arom}), 7.48 (m, 6H, H_{arom}), 8.07 (m, 6H, H_{arom}). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 32.50$ (CH_2), 125.19, 125.35, 127.29 (CH_{arom}), 132.73, 134.03 (C_{arom}).

Pyrolyse des [3.3.3](4,4',4'')-1,3,5-Triphenylbenzenophan-2,23,44-trions (3): 241 mg (0.31 mmol) **3** wurden in 6 Ansätzen zu je 40 mg bei 10^{-5} Torr in dem oben beschriebenen Quarzrohr innerhalb von 50 min mit Hilfe zweier Ringöfen langsam verdampft. Das Quarzrohr wurde zuvor im Bereich der Pyrolysezone mit Quarzwolle gefüllt und mit zwei weiteren Ringöfen auf 630 °C erhitzt. Die Phane **13**, **14** und **15** kondensierten nach Austritt aus der Pyrolysezone als gelblicher Feststoff an der Wand des Pyrolyserohres. Aus diesem Pyrolysat wurden mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit dem Laufmittel Dichlormethan die Phane **13** ($R_f = 0.31$), **14** ($R_f = 0.67$) und **15** ($R_f = 0.88$, 15%^[11]) erhalten.

[3.3.2](4,4',4'')-1,3,5-Triphenylbenzenophan-2,23-dion (13): Ausb. 18.5 mg (8%), Schmp. 258–260 °C. — MS, m/z (%): 746 (90) [M^+]. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.02$ (s, 4H, CH_2), 3.78 (s, 8H, CH_2), 6.68 und 7.01 (AA'BB', 8H, H_{arom}), 6.88 und 7.05 (AA'BB', 16H, H_{arom}), 7.24 (s, 6H, H_{arom}). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 35.60$, 51.45 (CH_2), 123.73, 124.22, 126.31, 126.77, 129.52, 130.65 (CH_{arom}), 133.05, 137.94, 139.13, 139.33, 141.51, 142.19 (C_{arom}), 206.21 (C=O). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1702 \text{ cm}^{-1}$ (C=O).

[3.2.2](4,4',4'')-1,3,5-Triphenylbenzenophan-2-on (14): Ausb. 31.2 mg (14%), Schmp. 238–240 °C. — MS, m/z (%): 718.3211 (80) [M^+], ber. 718.3236. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.00$ (s, 8H, CH_2), 3.76 (s, 4H, CH_2), 6.68 und 6.98 (AA'BB', 16H, H_{arom}), 6.87 und 7.02 (AA'BB', 8H, H_{arom}), 7.1 (s, 6H, H_{arom}). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 35.52$, 51.22 (CH_2), 123.74, 124.26, 126.18, 126.68, 129.29, 130.24 (CH_{arom}), 132.68, 138.02, 138.94, 139.51, 141.47, 142.11 (C_{arom}), 206.13 (C=O). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1701 \text{ cm}^{-1}$ (C=O).

Pyrolyse des [3.3](2,2'')-1,1':3',1''-Terphenylophan-2,23-dions (4): 80 mg (0.141 mmol) **4** werden bei $5 \cdot 10^{-5}$ Torr/650 °C pyrolysiert. Das Pyrolysat wird nach beendeter Thermolyse mit Dichlormethan gelöst und die Lösung auf Kieselgel gegeben. **16**: Laufmittel Dichlormethan, $R_f = 0.83$ (18%); **17**: Laufmittel PE (40–60)/Dichlormethan (4:1), $R_f = 0.25$ (6%).

[2.3](2,2'')-1,1':3',1''-Terphenylophan-2-on (16): Ausb. 13.7 mg (18%), Schmp. 198 °C. — MS, m/z (%): 540.2468 (100) [M^+], ber. 540.2453. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.84$ (s, 4H, CH_2), 3.58 (s, 4H, CH_2CO), 6.50 (s_{br}, 2H, 2'-H_i), 6.97–7.01 (m, 8H, H_{arom}), 7.14–7.23 (m, 14H, H_{arom}). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 34.32$ (CH_2), 47.23 (CH_2CO), 125.73, 126.97, 127.22, 127.44, 127.86, 129.89, 130.08, 130.35 (CH_{arom}), 131.55, 138.47, 140.71, 141.78, 141.79, 142.03 (C_{arom}), 206.85 (C=O). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1711 \text{ cm}^{-1}$ (C=O).

[2.2](2,2'')-1,1':3',1''-Terphenylophan (17): Ausb. 4.3 mg (6%), Schmp. 204–205 °C. — MS, m/z (%): 512.2498 (100) [M^+], ber. 512.2504. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.81$ (s_{br}, 8H, CH_2), 6.32 (s_{br}, 2H, 2'-H_i), 6.76 (d, 4H, H_{arom}), 6.91–6.99 (m, 8H, H_{arom}), 7.09–7.25 (m, 10H, H_{arom}). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 33.72$ (CH_2), 125.52, 126.84, 127.14, 129.79, 130.08 (CH_{arom}), 130.84, 138.21, 142.36 (C_{arom}).

Kristallstrukturanalyse von 3, 4 und 7a^[18]: Alle Verbindungen wurden auf einem Enraf-Nonius-CAD 4-Vierkreisdiffraktometer mit Graphit-Monochromator vermessen. Die Rechnungen zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerungen (Full-Matrix Least-Squares) wurden mit SHELXTL-Plus^[19] durchgeführt. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop [fehlgeordnetes Lösungsmittel Ether (s.o.f._{OIE} = 0.25 bzw. s.o.f._{CIE} = 0.5) in **3** isotrop], die H-Atome mit einem Reiter-Modell verfeinert. Das Gewichtungsschema ist bei allen Rechnungen $w^{-1} = \sigma^2(F) + gF^2$.

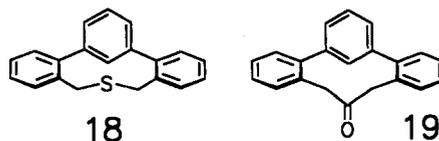
Bei Verbindung **3** und **4** wurde eine Extinktionskorrektur durchgeführt. — Tab. 3 gibt eine Zusammenfassung der Kristall- und Meßparameter sowie die Strukturlösung und -verfeinerung.

Tab. 3. Daten zu den Röntgen-Kristallstrukturen der Ketone **3**, **4** und **7a**

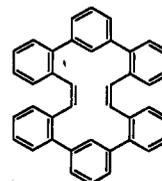
	3	4	7a
Kristallparameter			
Empirische Formel	C ₅₇ H ₄₂ O ₃ · ½Et ₂ O	C ₄₂ H ₃₂ O ₂	C ₂₅ H ₂₀ O
Molmasse [g·mol ⁻¹]	812.0	568.7	336.4
Kristall-Farbe	farblose Plättchen	farblose Plättchen	farblose Blöcke
Kristalldim. [mm]	0.20 · 0.30 · 0.45	0.10 · 0.30 · 0.30	0.70 · 0.70 · 0.80
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)	P1̄ (Nr. 2)	P2 ₁ /n (Nr. 14)
a [Å]	20.131(7)	10.414(1)	8.179(1)
b [Å]	17.273(2)	11.327(1)	14.052(1)
c [Å]	25.521(12)	13.554(2)	15.183(1)
α [°]	90	100.09(1)	90
β [°]	104.11(2)	91.79(1)	97.31(1)
γ [°]	90	101.06(1)	90
V [Å ³]	8605(5)	1547.6(3)	1730.9(3)
Z	8	2	4
ρ(ber.) [g·cm ⁻³]	1.25	1.22	1.29
Strahlung	Mo-K _α	Cu-K _α	Mo-K _α
λ [Å]	0.71073	1.54178	0.71073
μ [mm ⁻¹]	0.08	0.54	0.07
F(000)	3432	600	712
Strukturlösung und -verfeinerung			
Parameter	558	398	235
Gemessene Reflexe	7290	4857	3310
Unabh. Reflexe	6716	4586	3042
Beobachtete Reflexe mit F > 3σ(F)	3111	3084	2034
R	0.078	0.050	0.056
R _w	0.070	0.053	0.056
S	0.0010	0.0009	0.0006
Restelektronendichte (max./min.) [e·Å ⁻³]	0.71/-0.28	0.20/-0.17	0.21/-0.19
Meßparameter			
Temperatur [K]	193	293	293
Scan-Bereich [°]	0.90 + 0.35tanθ	0.55 + 0.15tanθ	1.00 + 0.35tanθ
gem. Bereich [°]	4 < 2θ < 48 -23 ≤ h ≤ 22 -5 ≤ k ≤ 19 0 ≤ l ≤ 29	6 < 2θ < 120 -11 ≤ h ≤ 11 -12 ≤ k ≤ 0 -14 ≤ l ≤ 15	5 < 2θ < 50 -9 ≤ h ≤ 9 0 ≤ k ≤ 16 0 ≤ l ≤ 17

- [1] J. Breitenbach, F. Ott, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 360–362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 307–310.
 [2] J. Breitenbach, F. Ott, M. Nieger, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1283–1285.
 [3] F. Ott, J. Breitenbach, M. Nieger, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 97–101.
 [4] K. Kurosawa, M. Suenaga, T. Inazu, T. Yoshino, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 5335–5338.
 [5] A. M. van Leusen, G. J. M. Boerma, R. B. Helmholtz, H. Siderius, J. Strating, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 2367–2368; O. Posse, A. M. van Leusen, *ibid.* **1977**, 4229–4232; B. E. Hoogenboom, O. H. Oldenzil, A. M. van Leusen, *Org. Synth.* **1977**, *57*, 102–106.
 [6] F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 1449–1452; F. Vögtle, L. Schunder, *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, *721*, 129–132. — Während

das Monosulfid **18** durch Umsetzung von Bis(brommethyl)-*m*-terphenyl **5** mit Natriumdisulfid zugänglich ist, läßt sich das Monoketon **19** durch Cyclisierung mit TosMIC nicht darstellen.



- [7] J. Magrath, F. W. Fowler, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2171–2174; H. Bock, O. Breuer, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 492–493; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 461–462; U. E. Wiersum, T. Nieuwenhuis, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 2581–2584; G. Schaden, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1977**, *32*, 805–806; U. E. Wiersum, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1982**, *101*, 317–332; U. E. Wiersum, *ibid.* **1982**, 365–381.
 [8] D. J. Cram, C. K. Dalton, G. R. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1088–1093; J. Kleinschroth, H. Hopf, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 969–972.
 [9] Das Festkörper-¹³C-NMR-Spektrum wurde freundlicherweise von der Bayer AG, Geschäftsbereich Kunststoffe Anwendungstechnik, aufgenommen, wofür wir Dr. L. Schrader und Dr. B. Wehrle sehr danken.
 [10] F. Ullmann, *Encyklopädie der technischen Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1978**, Bd. 15, S. 425–485; E. A. Truesdale, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5825–5827.
 [11] G. Hohner, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3052–3077.
 [12] Schematisierte Formelzeichnung von [2.2](2,2′)-1,1′:3,1′-Terphenylophan-1,21-dien:



20

- Röntgenkristallstruktur: E. Schmohel, M. Nieger, F. Vögtle, *Acta Crystallogr., Sect. C*, in Vorbereitung.
 [13] T. Meno, K. Sako, M. Suenaga, M. Mouri, T. Shinmyozu, T. Unazu, H. Takemura, *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 440–445; A. W. Hanson, E. W. Macaulay, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1972**, *B28*, 1255–1260.
 [14] J. Breitenbach, Dissertation, Universität Bonn, **1991**.
 [15] H. Hope, J. Bernstein, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1972**, *28*, 1733–1743; M. G. Newton, T. J. Walter, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5652–5658.
 [16] N. E. Blank, M. W. Haenel, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1531–1538; F. Vögtle, *Cyclophan-Chemie*, Teubner Studienbücher Chemie, Stuttgart, **1990**, S. 147.
 [17] G. Binsch, H. Kessler, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 445–463; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 411–428.
 [18] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57611, der Autoren und Zugabe des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
 [19] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS*, Siemens Analytical Instruments, Inc. Madison, Wisconsin, USA, **1989**.

[163/93]