

Transanulare Wechselwirkungen bei [2.2]Phanen, II<sup>1)</sup>

## Synthesen von [2.2](4,4')Biphenylophan, [2.2](2,7)Phenanthrenophan und [2](4,4')Biphenylo[2](2,7)phenanthrenophan

Heinz A. Staab\* und Matthias Haenel

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg,  
D-6900 Heidelberg 1, Im Neuenheimer Feld 7

Eingegangen am 19. März 1973

[2.2](4,4')Biphenylophan (**1**) und 5,6,17,18-Tetrahydro[2.2](2,7)phenanthrenophan (**2**) wurden aus den entsprechenden Disulfonen **7** bzw. **12** durch Dampfphasen-Pyrolyse (500°C, 0.1 Torr) erhalten. [2.2](2,7)Phenanthrenophan (**3/4**) entstand aus **2** durch Oxidation mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon. Die entsprechende Synthese des [2](4,4')Biphenylo[2](2,7)-phenanthrenophans (**5**) aus **15** über **16** zeigt die Eignung der Dampfphasen-Pyrolyse von Disulfonen auch zur Darstellung von [2.2]Phanen mit zwei verschiedenen Aromaten-Einheiten. NMR-, UV- und Massenspektren der dargestellten [2.2]Phane werden angegeben. — Ein zweistufiger Radikalmechanismus ist mit den experimentellen Befunden bei der Dampfphasen-Pyrolyse der Disulfone in Übereinstimmung.

### Transanular Interactions in [2.2]Phanes, II<sup>1)</sup>

#### Syntheses of [2.2](4,4')Biphenylophane, [2.2](2,7)Phenanthrenophane and [2](4,4')Biphenylo[2](2,7)phenanthrenophane

[2.2](4,4')Biphenylophane (**1**) and 5,6,17,18-tetrahydro[2.2](2,7)phenanthrenophane (**2**) were synthesized from the corresponding disulfones **7** and **12**, resp., by vapor phase pyrolysis (500°C, 0.1 Torr). [2.2](2,7)Phenanthrenophane (**3/4**) was obtained by oxidation of **2** with 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone. The analogous synthesis of [2](4,4')biphenylo[2](2,7)phenanthrenophane (**5**) from **15** via **16** proves the applicability of this method for the preparation of [2.2]phanes with two different aromatic units. N.m.r., u.v., and mass spectra of the [2.2]phanes are reported. — A two-step radical mechanism is in accordance with the experimental results of the vapor phase pyrolysis of disulfones.

[2.2]Phane<sup>2)</sup> wie [2.2]Paracyclophan und seine Benzo-Analoga [2.2](1,4)Naphthalinophan und [2.2](9,10)Anthracenophan wurden unter dem Gesichtspunkt der  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen den aromatischen Systemen eingehend untersucht<sup>3)</sup>. Im Zusammenhang mit eigenen Arbeiten über intramolekulare Wechselwirkungen zwischen  $\pi$ -Elektronensystemen<sup>4)</sup> interessierten uns [2.2]Phane aus konjugierten und kondensierten Aromaten-Einheiten wie [2.2](4,4')Biphenylophan (**1**), 5,6,17,18-

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: M. Haenel und H. A. Staab, Tetrahedron Lett. **1970**, 3585.

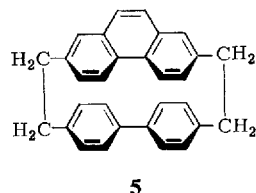
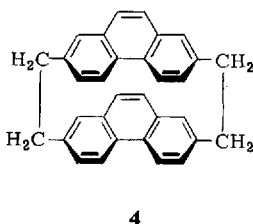
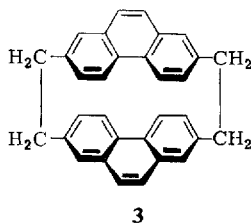
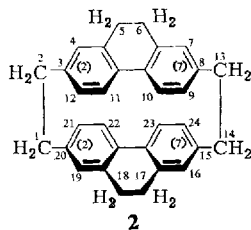
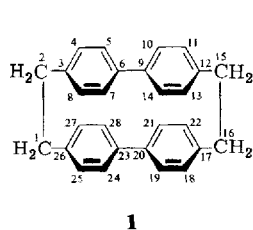
<sup>2)</sup> Zur Nomenklatur der Phane vgl. B. H. Smith, Bridged Aromatic Compounds, Academic Press, New York und London 1964; F. Vögtle und P. Neumann, Tetrahedron Lett. **1969**, 5329; Tetrahedron **26**, 5847 (1970).

<sup>3)</sup> Übersicht mit Literaturhinweisen: D. J. Cram und J. M. Cram, Accounts Chem. Res. **4**, 204 (1971).

<sup>4)</sup> H. A. Staab und B. Draeger, Chem. Ber. **105**, 2320 (1972); dort Hinweise auf vorausgehende Arbeiten dieser Serie.

Tetrahydro[2.2](2,7)phenanthrenophan (**2**), [2.2](2,7)Phenanthrenophan (**3** bzw. **4**) und [2.2](2,6)Naphthalinophan, bei denen die  $C_2$ -Brücken möglichst weit voneinander entfernt an den Aromaten angreifen. Wegen der Verteilung der sterischen Spannung auf eine größere Anzahl von Bindungen sollte hier für die Aromaten-Einheiten die Abweichung von der Koplanarität geringer sein als bei den bisher bekannten [2.2]-Phanen. Von der Untersuchung von Verbindungen dieses Typs erhofften wir uns daher einen Beitrag zu der sonst sehr schwierigen Differenzierung zwischen den von der Moleküldeformation einerseits und der transanularen Wechselwirkung andererseits herrührenden Einflüssen auf die spektroskopischen Eigenschaften. [2.2]Phane mit konjugierten und kondensierten Aromaten-Einheiten erschienen uns weiter besonders geeignet für die Untersuchung transanularer Wechselwirkungen durch ESR-Messungen an Radikalionen und Triplettzuständen.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Synthesen und Eigenschaften von **1**, **2** und **3/4** sowie von [2](4,4')Biphenyl[2](2,7)phenanthrenophan (**5**), das aus zwei verschiedenen Aromaten-Einheiten zusammengesetzt ist. Das [2.2](2,6)Naphthalinophan-System behandeln wir wegen der besonderen stereochemischen Verhältnisse zusammen mit dem [2.2](2,6)Naphthalinophan-dien in der nachstehenden Arbeit<sup>5)</sup>. Dort werden auch die spektroskopischen Eigenschaften der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Verbindungen in Bezug auf Deformationseffekte und transanulare Wechselwirkungen zusammenfassend diskutiert.



### Synthese und Eigenschaften der [2.2]Phane

Die üblichen Synthesen des [2.2]Paracyclophans, seiner Derivate und der bisher bekannten Benzo-Analoga verlaufen über die Zwischenstufe des *p*-Xylylens bzw.

<sup>5)</sup> M. Haenel und H. A. Staab, Chem. Ber. **106**, 2203 (1973), nachstehend.

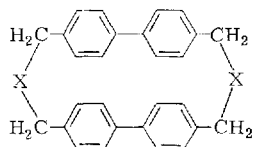
analoger 1,4-Chinodimethan-Systeme, die zu den [2.2]Phanen dimerisieren<sup>6)</sup>. Dieser Weg kam für die Darstellung der uns interessierenden [2.2]Phane wegen der hier energetisch äußerst ungünstigen Chinodimethan-Zwischenstufen nicht in Frage<sup>7)</sup>. Auch die Wurtz-Synthese<sup>8)</sup> erschien wegen ihrer meist unbefriedigenden Ausbeuten für die Darstellung der gewünschten Verbindungen wenig aussichtsreich. Nach dem allgemeinen Prinzip, gespannte Ringsysteme durch Ringschluß zu spannungsfreien Vorstufen und anschließende Ringverengung darzustellen, sollte jedoch eine auch für die oben erwähnten Verbindungen anwendbare [2.2]Phan-Synthese über die entsprechenden Dithia[3.3]phane möglich sein: Vögtle hat sterisch behinderte [2.2]Metacyclopheane, [2.2]Metaparacyclophan und [2.2]Paracyclophan durch Thermolyse der entsprechenden Disulfone erhalten<sup>9)</sup>. Durch Abwandlung der Reaktionsbedingungen, vor allem Übergang zur Vakuum-Dampfphasenpyrolyse, konnte dieser Weg auch zur Synthese der von konjugierten und kondensierten Aromaten abgeleiteten [2.2]Phane herangezogen werden<sup>10)</sup>.

### [2.2](4,4')Biphenylophan (1)

Durch Brommethylierung von Biphenyl erhaltenes 4,4'-Bis(brommethyl)biphenyl wurde durch Reaktion mit Thioharnstoff und anschließende Hydrolyse des Bis-isothiuroniumsalzes in 4,4'-Bis(mercaptomethyl)biphenyl übergeführt. Die Umsetzung von 4,4'-Bis(brommethyl)biphenyl mit dem Kaliumsalz des 4,4'-Bis(mercaptomethyl)biphenyls (Äthanol, Verdünnungsprinzip) ergab 2,17-Dithia[3.3](4,4')biphenylophan (**6**) in 21 proz. Ausbeute. Durch Oxidation mit 30proz. Wasserstoffperoxid in Benzol/Eisessig entstand das Disulfon **7** (94 %).

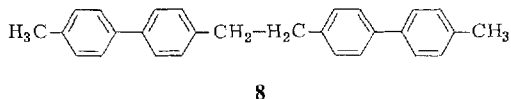
- <sup>6)</sup> S. u. a.; <sup>6a)</sup> C. J. Brown und A. C. Farthing, *Nature* (London) **164**, 915 (1949); L. A. Errede, J. M. Hoyt und R. S. Gregorian, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 5224 (1960). — <sup>6b)</sup> H.<sup>†</sup>E. Winberg, F. S. Fawcett, W. E. Mochel und C. W. Theobald, ebenda **82**, 1428 (1960); H. E. Winberg und F. S. Fawcett, *Org. Syn.* **42**, 83 (1962); D. J. Cram, C. K. Dalton und G. R. Knox, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 1088 (1963); H. H. Wasserman und P. M. Keehn, ebenda **91**, 2374 (1969); D. T. Longone und H. S. Chow, ebenda **92**, 994 (1970); T. Otsubo, S. Mizogami, Y. Sakata und S. Misumi, *Chem. Commun.* **1971**, 678; T. Otsubo, Z. Tozuka, S. Mizogami, Y. Sakata und S. Misumi, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 2927. — <sup>6c)</sup> G. W. Brown und F. Sondheimer, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 7116 (1967). — <sup>6d)</sup> D. T. Longone und C. L. Warren, ebenda **84**, 1507 (1962); D. T. Longone und F.-P. Boettcher, ebenda **85**, 3436 (1963). — <sup>6e)</sup> J. H. Golden, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3741. — <sup>6f)</sup> H. Hopf, *Angew. Chem.* **84**, 471 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 419 (1972).
- <sup>7)</sup> S. hierzu den erfolglosen Versuch zur Darstellung des [2.2](2,6)Naphthalinophans von Golden<sup>6e)</sup>.
- <sup>8)</sup> D. J. Cram und H. Steinberg, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 5691 (1951); R. Filler und E. W. Choe, ebenda **91**, 1862 (1969).
- <sup>9)</sup> <sup>9a)</sup> F. Vögtle, *Angew. Chem.* **81**, 258 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 274 (1969); *Chem. Ber.* **102**, 3077 (1969). — <sup>9b)</sup> Gespannte Ringsysteme durch Pyrolyse cyclischer Monosulfone erhielten M. P. Cava und A. A. Deana, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 4266 (1959); M. P. Cava und R. L. Shirley, ebenda **82**, 654 (1960); M. P. Cava, R. L. Shirley und B. W. Erickson, *J. Org. Chem.* **27**, 755 (1962), u. a.
- <sup>10)</sup> Ausgehend von den gleichen Dithia[3.3]phanen läßt sich auch die von R. H. Mitchell und V. Boekelheide, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1197; *Chem. Commun.* **1970**, 1555; *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 3510 (1970), zur Darstellung von [2.2]Phanen eingeführte S-analoge Stevens-Umlagerung zur Synthese dieser Verbindungen verwenden (vgl. die Darstellung des [2.2](2,6)Naphthalinophans über das [2.2](2,6)Naphthalinophan-dien: Haenel und Staab<sup>5)</sup>).

Die Abspaltung von Schwefeldioxid aus **7** zu **1** war weder durch Erhitzen in kondensierter Phase bis  $400^{\circ}\text{C}^{9a)}$  noch durch 3stdg. Erhitzen in Phthalsäure-diäthylester auf  $300^{\circ}\text{C}^{9b)}$  zu erreichen. Dagegen entstand **1** in 47proz. Ausb., als **7** in der im exp. Teil beschriebenen Pyrolyse-Apparatur bei  $300\text{--}400^{\circ}\text{C}/0.1$  Torr verdampft und mittels Argon oder Stickstoff als Trägergas durch eine auf  $500^{\circ}\text{C}$  erhitzte Pyrolyse-Zone geleitet wurde<sup>11)</sup>. Durch Chromatographie an Aluminiumoxid aus Cyclohexan und Cyclohexan/Benzol wurden neben **1** noch 4,4'-Dimethylbiphenyl (1%) und 1,2-Bis(4'-methyl-4-biphenyl)äthan (**8**, 2.5%) isoliert und identifiziert.



**6**: X = S

**7**: X = SO<sub>2</sub>



**8**

**1** kristallisiert in farblosen Nadeln vom Schmp.  $247\text{--}249^{\circ}\text{C}$ . Die Struktur wird durch das Massenspektrum (Molekelpeak  $m/e$  360, Basispeak  $m/e$  180 durch Fragmentierung der C<sub>2</sub>-Brücken) und das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sichergestellt. Letzteres enthält neben dem Singulett der acht Methylen-Protonen ( $\tau = 7.04$ ) für die 16 aromatischen Protonen eine Absorption, die als AB-System mit  $\tau_A = 3.23$ ,  $\tau_B = 3.39$  und  $J_{AB} = 8$  Hz auszuwerten ist (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz). Entsprechend der Phan-Struktur ist die Aromaten-Absorption beträchtlich nach höherer Feldstärke verschoben. Bezogen auf 4,4'-Dimethylbiphenyl ( $\tau_A = 2.51$ ,  $\tau_B = 2.75$ ,  $J_{AB} = 8$  Hz,  $\tau_{\text{CH}_3} = 7.63$ ) und **8** ( $\tau_A = 2.52$ ,  $\tau_B = 2.76$ ,  $J_{AB} = 8$  Hz,  $\tau_{\text{CH}_2} = 7.02$ ,  $\tau_{\text{CH}_3} = 7.62$ ) ist diese Verschiebung in der gleichen Größenordnung wie beim [2.2]Paracyclophan ( $\tau = 3.63$ )<sup>12)</sup> im Vergleich zum *p*-Xylol ( $\tau = 2.95$ , alle NMR-Spektren in CDCl<sub>3</sub>). Dagegen weist das UV-Spektrum von **1** [ $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 255 nm (41000); Schulter 283 (8900), in Cyclohexan] im Vergleich zu **8** [ $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 258 nm (48000), in Cyclohexan] wesentlich geringere Unterschiede auf als bei dem entsprechenden Paar [2.2]Paracyclophan/1,2-Bis(4-äthylphenyl)äthan<sup>13)</sup>. Beide Befunde werden noch im Zusammenhang mit den entsprechenden Ergebnissen bei den anderen hier beschriebenen [2.2]Phanen diskutiert (s. nachstehende Arbeit<sup>9)</sup>).

#### 5,6,17,18-Tetrahydro[2.2](2,7)phenanthrenophan (**2**) und [2.2](2,7)Phenanthrenophan (**3/4**)

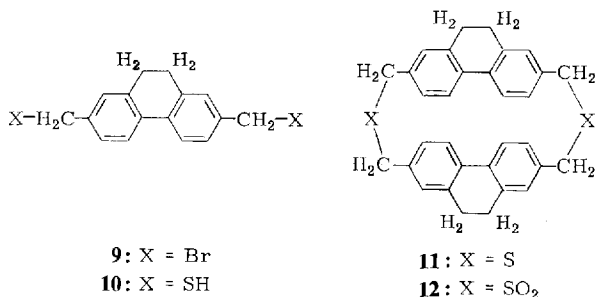
9,10-Dihydrophenanthren ergab bei der Brommethylierung 2,7-Bis(brommethyl)-9,10-dihydrophenanthren (**9**, 25–47%). Die selektive 2,7-Disubstitution wurde durch Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid zum 2,7-Dimethyl-9,10-dihydrophenan-

<sup>11)</sup> Über die Gasphasen-Pyrolyse von Dibenzylsulfon zu Bibenzyl bei  $600\text{--}700^{\circ}\text{C}/0.1$  Torr berichtete E. C. Leonard jr., J. Org. Chem. **27**, 1921 (1962); Union Carbide Corp. (Erf. E. C. Leonard jr.), US-Pat. 3 235 516 v. 15. 2. 1966 [C. A. **64**, 12910f. (1966)].

<sup>12)</sup> D. J. Cram, C. K. Dalton und G. R. Knox, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 1088 (1963).

<sup>13)</sup> D. J. Cram, N. L. Allinger und H. Steinberg, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 6132 (1954).

thren und Dehydrierung zum 2,7-Dimethylphenanthren bewiesen<sup>14)</sup>. Reaktion mit Harnstoff zum Bis-isothiuroniumsalz und dessen Hydrolyse führte zum 2,7-Bis-(mercaptomethyl)-9,10-dihydrophenanthren (**10**, 70%). Cyclisierung des Kalium-



Salzes von **10** mit **9** unter den für **6** genannten Bedingungen ergab 6,7,19,20-Tetrahydro-2,15-dithia[3.3](2,7)phenanthrenophan (**11**, 10–35%), aus dem analog der Reaktion **6** → **7** das Disulfon **12** (90%) erhalten wurde. Dessen Pyrolyse (s. exp. Teil) lieferte **2** (15%, Schmp. 407–409°C). Daneben wurden bei der Chromatographie an Aluminiumoxid aus Cyclohexan/Benzol 2,7-Dimethyl-9,10-dihydrophenanthren und 2,7-Dimethylphenanthren sowie ein Gemisch von [2.2](2,7)Phenanthrenophan und 5,6-Dihydro[2.2](2,7)phenanthrenophan (durch vollständige oder partielle Dehydrierung von **2** oder seiner Vorstufen bei der Pyrolyse entstanden) und schließlich — analog der Bildung von **8** bei der 1-Synthese — ein Gemisch der drei entsprechenden offenkettigen Verbindungen 1,2-Bis(7-methyl-9,10-dihydro-2-phenanthryl)äthan, 1-(7-Methyl-9,10-dihydro-2-phenanthryl)-2-(7-methyl-2-phenanthryl)äthan und 1,2-Bis-(7-methyl-2-phenanthryl)äthan erhalten.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (100 MHz, AsCl<sub>3</sub>) von **2** läßt sich im aromatischen Bereich als ABX-Spektrum analysieren mit  $\tau_A = 2.93$  (4-, 5-H),  $\tau_B = 3.31$  (3-, 6-H),  $\tau_X = 3.63$  (1-, 8-H),  $J_{AB} = 8$ ,  $J_{BX} = 2$  Hz; das Singulett bei  $\tau = 6.97$  entspricht den acht Methylen-Protonen der C<sub>2</sub>-Brücken, das um  $\tau = 7.58$  zentrierte Multiplett dem AA'BB'-System der acht Protonen in 9,10-Stellung<sup>14a)</sup>. Im UV-Spektrum zeigt **2** [ $\lambda_{\max}$  (ε): Schulter 268 nm (33600); 276.5 (38600); 318 (6900), in Cyclohexan] gegenüber 2,7-Dimethyl-9,10-dihydrophenanthren [ $\lambda_{\max}$  (ε): 273 nm (21700); 302 (5900), in Cyclohexan] eine Aufspaltung der Hauptbande und eine langwellige Verschiebung der Vorbande.

<sup>14)</sup> Für die Chlormethylierung von 9,10-Dihydrophenanthren war die selektive 2,7-Disubstitution auf dem gleichen Wege gezeigt worden [F. Vögtle und H. A. Staab, Chem. Ber. **101**, 2709 (1968); s. a. R. Paioni und W. Jenny, Helv. Chim. Acta **53**, 141 (1970)]. Ein Widerspruch besteht jedoch zu einer Angabe von J. W. Cook und R. W. G. Preston, J. Chem. Soc. **1944**, 553, wonach bei der Chlormethylierung 3-(Chlormethyl)-9,10-dihydrophenanthren entstand.

<sup>14a)</sup> Wegen des Spektrenvergleichs mit 2,7-Dimethylphenanthren ist für die Zuordnung der <sup>1</sup>H-NMR-Signale von **2**, **3** und **4** die Bezifferung der einzelnen Phenanthren-Einheit zugrundegelegt; 4-, 5-H entspricht also 10-, 11-, 22-, 23-H in Formel **2** usw.

**2** ließ sich mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) in siedendem Benzol zu [2.2](2,7)Phenanthrenophan (Schmp. 450–452°C, 80–85%) dehydrieren. Das Massenspektrum (Molekelpeak  $m/e$  408, Basispeak  $m/e$  204) ist mit der Struktur im Einklang. Dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 1) ist zu entnehmen, daß ein Gemisch der *anti*- und *syn*-Isomeren **3** und **4** im Verhältnis 5:1 bis 4:1 vorliegt, das durch chromatographische Methoden nicht zu trennen war.

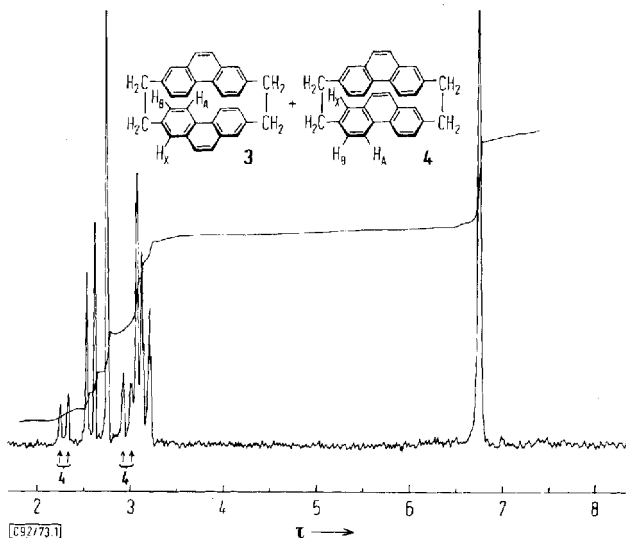


Abb. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (100 MHz,  $\text{AsCl}_3$ ) des [2.2](2,7)Phenanthrenophans (**3/4**)

Dem *anti*-Isomeren **3** werden — gestützt durch den Vergleich mit dem analysierten Spektrum des 2,7-Dimethylphenanthrens (60 MHz,  $\text{CS}_2$ :  $\tau_{1,8} = 2.50$ ,  $\tau_{3,6} = 2.65$ ,  $\tau_{4,5} = 1.62$ ,  $\tau_{9,10} = 2.49$ ,  $J_{1,3} = 1.8$ ,  $J_{3,4} = 8.5$  Hz,  $\tau_{\text{CH}_3} = 7.46^{15})$  — für die Aromaten-Protonen das ABX-System mit  $\tau_A = 2.57$  (4-, 5-H),  $\tau_B = 3.17$  (3-, 6-H),  $\tau_X = 3.06$  (1-, 8-H),  $J_{AB} = 8$ ,  $J_{BX} = 2$  Hz und das Singulett  $\tau = 2.74$  (9-, 10-H) zugeordnet; das Signal bei  $\tau = 6.75$  — in der Spreizung leicht aufgespalten — entspricht den acht Methylen-Protonen der  $\text{C}_2$ -Brücken. Die im Spektrum markierten Absorptionen lassen 15–20% *syn*-Isomeres **4** erkennen mit  $\tau_A = 2.29$  (4-, 5-H),  $\tau_X = 3.01$  (1-, 8-H),  $J_{AB} = 8$ ,  $J_{BX} = 2$  Hz und dem Singulett  $\tau = 2.92$  (9-, 10-H) ( $\tau_B$  für 3-, 6-H liegt vermutlich unter der 3-, 6-H-Absorption von **3**). Für die Methylen-Protonen der  $\text{C}_2$ -Brücken zeigen beide Isomeren die gleiche chemische Verschiebung. Die Zuordnung der Absorptionen des überwiegenden Isomeren zu **3** läßt sich erstens aus der Verminderung der Differenz der chemischen Verschiebungen zwischen 3-, 6-H und 4-, 5-H auf 0.50 ppm von 1.03 ppm im Falle des 2,7-Dimethylphenanthrens entnehmen, da im *anti*-Isomeren **3** 4-, 5-H infolge der Anordnung direkt über bzw. unter dem mittleren Ring der gegenüberliegenden Phenanthren-Einheit eine zusätzliche Verschiebung nach höherer Feldstärke relativ zu 3-, 6-H erfahren. Zweitens erklärt die *anti*-Struktur **3**, in der 9-, 10-H am weitesten von dieser Phenanthren-Einheit entfernt

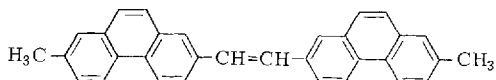
<sup>15)</sup> K. D. Bartle und J. A. S. Smith, Spectrochim. Acta A **23**, 1689 (1967).

sind, die bezüglich 1-, 8-H um 0.32 ppm bei kleinerer Feldstärke liegende Absorption von 9-, 10-H, während im Falle des 2,7-Dimethylphenanthrens 9-, 10-H ( $\tau = 2.49$ ) und 1-, 8-H ( $\tau = 2.50$ ) fast gleiche Absorptionslagen aufweisen<sup>15)</sup>. Für das *syn*-Isomere **4** werden dagegen erwartungsgemäß etwa ähnliche chemische Verschiebungen der Aromaten-Protonen relativ zueinander — nur insgesamt nach größerer Feldstärke verschoben — gefunden, wie sie für 2,7-Dimethylphenanthren beobachtet werden.

Da eine Isomerisierung  $3 \rightleftharpoons 4$  bei der Dehydrierung  $2 \rightarrow 3/4$  nicht möglich sein sollte, muß ein entsprechendes Isomerengemisch für **2** und möglicherweise auch für **11** und **12** angenommen werden. Im Falle von **2** zeigen beide Isomeren keine verschiedenen chemischen Verschiebungen, was sich infolge des fehlenden Anisotropie-Einflusses der mittleren hydrierten Ringe in den 9,10-Dihydrophenanthren-Einheiten verstehen läßt.

Im UV-Spektrum zeigt 3/4 [ $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ): 232.5 nm (66000); 252 (90000); Schulter 298 (6200), in Cyclohexan] Veränderungen im Vergleich zu dem entsprechenden Absorptionsbereich des 2,7-Dimethylphenanthrens [ $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ): 223 nm (20900); Schulter 226 (14400); Schulter 247 (49500); 254 (73400); 272 (15500); 277.5 (15700); 284 (11900); 295 (9000), in Cyclohexan]<sup>16)</sup>; wegen des Vorliegens des Isomeren-Gemischs 3/4 ist eine Interpretation erschwert.

Das Gemisch der drei bei der Pyrolyse von **12** neben **2** entstandenen offenkettigen Verbindungen konnte mit DDQ zu einer farblosen Verbindung (20 %) dehydriert werden, die nach Massenspektrum (*m/e* 408), IR-Spektrum (bei 965  $\text{cm}^{-1}$  die C—H-out-of-plane-Schwingung der *trans*-Doppelbindung, sonst weitgehend analog dem 2,7-Dimethylphenanthren) und UV-Spektrum [ $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ): 220 nm (43000); 285 (67400); 297 (66000); Schulter 336 (58000); 348 (70500); Schulter 365 (46400); Schulter 374 (30900), in Dioxan]<sup>17)</sup> als *trans*-1,2-Bis(7-methyl-2-phenanthryl)äthylen (**13**) anzusehen ist.

**13**

[2](4,4')Biphenyl[2](2,7)phenanthrenophan (**5**)

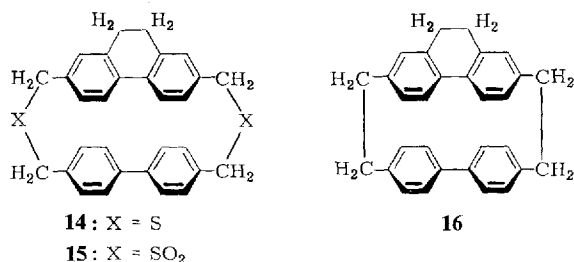
Dithia[3.3]phane und damit Disulfone mit verschiedenen Aromaten-Einheiten lassen sich nach der beschriebenen Methode darstellen und sollten demnach die Synthese der entsprechenden [2.2]Phane ermöglichen<sup>18)</sup>.

Cyclisierung des Kaliumsalzes von 4,4'-Bis(mercaptomethyl)biphenyl mit **9** unter den für **6** genannten Bedingungen ergab 21,22-Dihydro-2,17-dithia[3](4,4')biphenyl[3](2,7)phenanthrenophan (**14**, 10 %), aus dem analog  $6 \rightarrow 7$  und  $11 \rightarrow 12$  das Disulfon

<sup>16)</sup> Infolge der Schwerlöslichkeit in Cyclohexan konnten für 3/4 und **5** Absorptionen mit  $\epsilon < 1000$  nicht bestimmt werden. Für 2,7-Dimethylphenanthren wird noch eine längerwellige Bandengruppe niedriger Intensität beobachtet:  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ): 310 nm (165), 317 (242), 325 (187), 332 (308), 340 (154) und 349 (165), in Cyclohexan.

<sup>17)</sup> UV-Daten ähnlicher Verbindungen: W. H. Laarhoven, Th. J. H. M. Cuppen und R. J. F. Nivard, Tetrahedron **26**, 4865 (1970).

<sup>18)</sup> F. Vögtle erhielt [2.2]Metacyclophane mit verschieden substituierten Benzol-Ringen aus den entsprechend substituierten Disulfonen durch Thermolyse in kondensierter Phase, ebenso entsteht [2.2]Metaparacyclophan aus dem entsprechenden Disulfon, siehe Lit.<sup>9a)</sup>.



**15** (90%) erhalten wurde. Die Pyrolyse ergab 19,20-Dihydro[2](4,4')biphenyl[2](2,7)-phenanthrenophan (**16**, 33%, Schmp. 320–321°C). Daneben wurde bei der Chromatographie an Aluminiumoxid mit Cyclohexan/Benzol ein Gemisch aus 4,4'-Dimethylbiphenyl, 2,7-Dimethyl-9,10-dihydrophenanthren und 2,7-Dimethylphenanthren, durch Dehydrierung bei der Pyrolyse entstandenes **5** und zuletzt – analog der Bildung von **8** bei der **1**-Synthese – ein Gemisch der entsprechenden offenkettigen Verbindungen erhalten. Weder **1** noch **2** bzw. **3/4** ließen sich im Pyrolysat massenspektroskopisch nachweisen. Lediglich die Fraktion der offenkettigen Verbindungen enthielt **8** und die **2** und **3/4** entsprechenden symmetrischen offenkettigen Verbindungen. Danach findet eine „Kreuzungsreaktion“ bei der Pyrolyse von **15** in der Dampfphase höchstens zu 1% statt, wobei jedoch nur die offenkettigen Verbindungen entstehen (s. unten).

Das Massenspektrum von **16** (Molekelpeak  $m/e$  386,  $m/e$  206 und 180 durch Fragmentierung der C<sub>2</sub>-Brücken) beweist den Aufbau aus der Biphenyl- und der 9,10-Dihydrophenanthren-Einheit. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (100 MHz, AsCl<sub>3</sub>) lassen sich die 14 Aromaten-Protonen bei  $\tau = 2.97$ –3.59 (Multipllett) nicht näher zuordnen, die acht Methylen-Protonen der C<sub>2</sub>-Brücken und die vier Protonen der 9,10-Dihydrophenanthren-Einheit absorbieren als Singulett bei  $\tau = 6.97$  bzw. als um  $\tau = 7.52$  zentriertes Multipllett. Das IR-Spektrum läßt sich als Kombination der Spektren von **1** und **2** deuten. **16** zeigt im UV-Spektrum [ $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ): 267 nm (37000); Schulter 285 (12200); Schulter 313 (3500), in Cyclohexan] kleine bathochrome Verschiebungen gegenüber der Addition der Absorptionsspektren von 4,4'-Dimethylbiphenyl und 2,7-Dimethyl-9,10-dihydrophenanthren [ $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ): 265 nm (35300); 302 (5900), in Cyclohexan].

**16** läßt sich mit DDQ in siedendem Benzol zu **5** (Schmp. 370–371°C, 88%) dehydrieren, dessen Struktur durch das Massenspektrum (Molekelpeak  $m/e$  384, Fragmente  $m/e$  204 und 180) und das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum gesichert ist. Der bei niedriger Feldstärke absorbierende Teil des Signals der 16 Aromaten-Protonen ( $\tau = 2.7$ –3.05; 8H) läßt sich der Phenanthren-Einheit mit  $\tau_A = 2.17$  (4-, 5-H),  $\tau_B = 3.01$  (3-, 6-H),  $\tau_X = 2.93$  (1-, 8-H),  $J_{AB} = 8$ ,  $J_{BX} = 2$  Hz, und dem Singulett  $\tau = 2.63$  (9-, 10-H), der Teil bei höherer Feldstärke ( $\tau = 3.10$ –3.40; 8H) demnach der Biphenyl-Einheit (ABCD-System) zuordnen; die acht Methylen-Protonen zeigen ein Multipllett um  $\tau = 6.85$  (100 MHz, AsCl<sub>3</sub>). Das IR-Spektrum läßt sich als Kombination der Spektren von **1** und **3/4** deuten. Wie **16** läßt auch **5** im UV-Spektrum [ $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ): Schulter 240 nm (28500); 258 (70500); Schulter 280 (17000); Schulter 295 (9000), in Cyclohexan<sup>16)</sup>] geringe Unterschiede gegenüber der Summe der Absorptionen von 4,4'-Dimethyl-



biphenyl und 2,7-Dimethylphenanthren [ $\lambda$  ( $\epsilon$ ): Schulter 223 nm (25600);  $\lambda_{\max}$  254 (94000); Schulter 275 (23000); Schulter 283 (15000);  $\lambda_{\max}$  295 (9200), in Cyclohexan] erkennen.

### Zum Mechanismus der Sulfonpyrolyse

Für die thermische Zersetzung von Sulfonen wird die homolytische Spaltung in die Radikale  $R\cdot$  und  $R-SO_2\cdot$  angenommen, von denen letzteres unter Abspaltung von  $SO_2$  ein weiteres Kohlenstoff-Radikal bildet; als Reaktionsprodukte werden — wie üblicherweise bei radikalischen Reaktionen — die durch Kombination, Disproportionierung und Substitution entstehenden Verbindungen erhalten<sup>19)</sup>. Dementsprechend entstehen bei der Gasphasen-Pyrolyse der Sulfone  $R-SO_2-CH_3$  ( $R = CH_3$ ,  $C_6H_5CH_2$ ,  $H_2C=CHCH_2$ ) alle möglichen Kombinationsprodukte der gebildeten Radikale<sup>20)</sup>.

Auch für die von uns untersuchte Pyrolyse der makrocyclischen Disulfone **7**, **12** und **15** ist ein radikalischer Prozeß anzunehmen, für den angenähert die für andere Benzylsulfone abgeleiteten Dissoziationsenergien gelten sollten<sup>21)</sup>. Eine synchrone Eliminierung der beiden  $SO_2$ -Moleküle ist wegen der Instabilität der dabei entstehenden Chinodimethan-Zwischenstufen unwahrscheinlich. Sie ist außerdem auszuschließen, weil eine Kombination der Chinodimethane zu den [2.2]Phanen im Falle des unsymmetrischen Disulfons **15** zu Kreuzungsprodukten führen müßte. Daß bei der Pyrolyse von **15** die symmetrischen [2.2]Phane **1** und **2** nicht nachzuweisen waren, ist dagegen mit einem zweistufigen Radikalmechanismus in Übereinstimmung: In der ersten Stufe führt die  $SO_2$ -Eliminierung durch die unter den Reaktionsbedingungen bevorzugte intramolekulare Kombination der gebildeten Radikalzentren zu einem Monosulfon des entsprechenden [2.3]Phan-Systems. Auch bei der zweiten  $SO_2$ -Eliminierung entstehen zwei Radikalzentren, die bei den angewandten Reaktionsbedingungen bevorzugt intramolekular kombinieren. Der stufenweise Mechanismus für die Pyrolyse der cyclischen Disulfone bedingt es also, daß die beiden Aromaten-Hälften zu keinem Zeitpunkt voneinander getrennt sind. Nur in dem geringen Ausmaß, in dem in der ersten Stufe mit der intramolekularen Reaktion die Absättigung der Radikalzentren mit Wasserstoff konkurriert, kommt es bei der zweiten  $SO_2$ -Eliminierung zu zwei unabhängigen Radikalen. Dem entspricht es, daß unter den offenkettigen Pyrolyseprodukten des unsymmetrischen Disulfons **15** tatsächlich auch die symmetrischen Verbindungen nachzuweisen waren.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn, für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

<sup>19)</sup> S. J. L. Kice, Desulfonylation-Reactions in *N. Kharasch and C. Y. Meyers, The Chemistry of Organic Sulfur Compounds*, Bd. 2, S. 115, Pergamon Press, Oxford, London und New York 1966.

<sup>20)</sup> W. K. Busfield und K. J. Ivin, *Trans. Faraday Soc.* **57**, 1044 (1961).

<sup>21)</sup> W. K. Busfield, K. J. Ivin, H. Mackle und P. A. G. O'Hare, *Trans. Faraday Soc.* **57**, 1064 (1961); H. Mackle, *Tetrahedron* **19**, 1159 (1963).

## Experimenteller Teil

*4,4'-Bis(brommethyl)biphenyl und 4,4'-Dimethylbiphenyl*: 154.2 g (1 mol) Biphenyl, 120 g (4 mol) Paraformaldehyd, 310 ml 48proz. Bromwasserstoffsäure, 130 ml 89proz. Phosphorsäure ( $d \approx 1.75$ ) und 400 ml Eisessig wurden analog Lit.<sup>22)</sup> unter Einleiten von Bromwasserstoff-Gas 8 h bei 80°C, anschließend weitere 5 h bei 120°C gerührt. Dekantieren der braunen Lösung und Umkristallisieren des hellen zähen Rückstandes aus Aceton und Benzol/Petroläther (60–70°C) ergaben 84–132 g (25–39%) 4,4'-Bis(brommethyl)biphenyl vom Schmp. 171–173°C (Lit.<sup>22)</sup>: 170°C). Hiervon wurden 34 g (0.1 mol) mit 5 g Lithiumaluminiumhydrid bei Raumtemp. in 500 ml Tetrahydrofuran in üblicher Arbeitsweise zu 14.5 g (80%) 4,4'-Dimethylbiphenyl vom Schmp. 120–121°C (Lit.<sup>23)</sup>: 121–122°C) reduziert.

*4,4'-Bis(mercaptomethyl)biphenyl*: In Anlehnung an Lit.<sup>24)</sup> wurden 68 g (0.2 mol) 4,4'-Bis(brommethyl)biphenyl mit 33 g (0.5 mol) Thioharnstoff in 800 ml 95proz. Äthanol unter Rühren 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach 12stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. wurde das Bis-isothiuroniumsalz abgesaugt und mit 30 g (0.75 mol) Natriumhydroxid in 500 ml Wasser unter Einleiten von Stickstoff 3 h unter Rückfluß gerührt. Nach Ausfällen des Dithiols durch Ansäuern mit Salzsäure und Umkristallisieren aus Äthanol Ausb. 34 g (70%), Schmp. 147 bis 149°C (Lit.<sup>24)</sup>: 148–149°C).

*2,17-Dithia[3.3]-(4,4')biphenylophan (6)*: Eine Lösung von 17.0 g (0.05 mol) 4,4'-Bis(brommethyl)biphenyl in 500 ml Tetrahydrofuran und eine Lösung von 12.3 g (0.05 mol) 4,4'-Bis(mercaptomethyl)biphenyl zusammen mit 5.61 g (0.1 mol) Kaliumhydroxid in 500 ml 80proz. Äthanol wurden gleichzeitig aus zwei Tropftrichtern innerhalb von 8 h unter starkem Rühren und Durchleiten von Stickstoff zu 2 Liter siedendem Äthanol getropft. Nach weiterem 12stdg. Sieden unter Rückfluß wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit ca. 20 g basischem Aluminiumoxid gemischt und in einem Heißextraktor 12 h mit Benzol extrahiert. Die Chromatographie des Extraktes über basisches Aluminiumoxid mit Toluol bei 100°C — die Säule wurde mit Dampf geheizt — und Umkristallisieren aus Benzol ergaben 3.7–4.5 g (17–21%) farblose Nadeln vom Schmp. 296–298°C (unter Stickstoff im abgeschmolzenen Röhrchen).

$C_{28}H_{24}S_2$  (424.6) Ber. C 79.20 H 5.70 S 15.10

Gef. C 79.37 H 5.44 S 14.85

Mol.-Masse 424 ( $M^+$ , massenspektrometr.)

*2,17-Dithia[3.3]-(4,4')biphenylophan-S,S',S'-tetraoxid (7)*: 2.12 g (5 mmol) **6** wurden in 1 Liter Benzol und 600 ml Eisessig suspendiert und mit 3 g 30proz. Wasserstoffperoxid bei Raumtemp. gerührt. Nach ca. 8–10 h war vollständige Lösung eingetreten, nach 24 h wurden weitere 3 g 30proz. Wasserstoffperoxid zugesetzt. Im Laufe von 3 Tagen schied sich **7** als weißer Niederschlag ab. Absaugen und mehrmaliges Waschen mit Äther und Trocknen ergaben 2.3 g (94%) analysenreines Produkt (unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln, Schmp. >490°C).

$C_{28}H_{24}O_4S_2$  (488.6) Ber. C 68.83 H 4.95 S 13.12 Gef. C 68.53 H 4.85 S 13.13

*Pyrolyse des Disulfons 7*: In der Pyrolyseapparatur (Abb. 2) wurden 2.4 g (4.9 mmol) **7** in Portionen von 300–500 mg pyrolysiert.

Nach dem Beschicken des Schiffchens mit **7** wurde die Apparatur mit einer Öl- und Quecksilber-Diffusionspumpe evakuiert; durch eine Kapillare wurde Argon oder Stickstoff einge-

<sup>22)</sup> J. v. Braun, Ber. Deut. Chem. Ges. **70**, 979 (1937).

<sup>23)</sup> O. Kruber, Ber. Deut. Chem. Ges. **65**, 1382 (1932).

<sup>24)</sup> Henkel u. Cie GmbH, Brit. Pat. 807720 v. 21. 1. 1959 [C. A. **54**, 412 g (1960)].

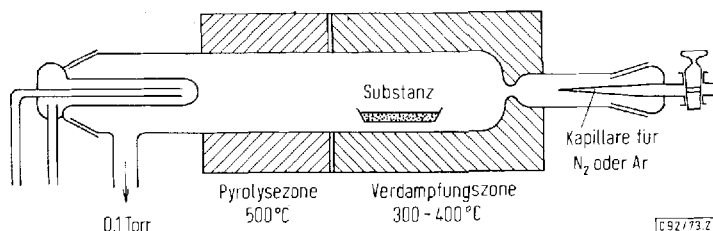


Abb. 2. Zur Pyrolyse der Disulfone **7**, **12** und **15** verwandte Apparatur

leitet, so daß ein Gasstrom bei einem Druck um 0.1 Torr erreicht wurde. Nach Aufheizen des Pyrolyseofens auf 500°C wurde der Verdampfungssofen schnell auf etwa 300°C gebracht und die Temp. innerhalb von 2–3 h auf etwa 400°C gesteigert. Insgesamt kondensierten am Kühlfinger 1.05 g (59%) leicht gelbliches Pyrolysat, während im Schiffchen ein brauner amorpher Rückstand (0.55 g, 31%) zurückblieb. Durch Chromatographie über Aluminiumoxid mit Cyclohexan und Cyclohexan/Benzol (9 : 1) sowie durch Umkristallisieren aus Äthanol konnten ca. 20 mg (~1%) 4,4'-Dimethylbiphenyl (Schmp. 121–122°C), 835 mg (47%) **1** und 43 mg (2.5%) **8** erhalten werden.

[2,2](4,4')*Biphenylophan* (**1**): Farblose Nadeln vom Schmp. 247–249°C.

$C_{28}H_{24}$  (360.5) Ber. C 93.29 H 6.71

Gef. C 93.46 H 6.73 Mol.-Masse 360 ( $M^+$ , massenspektrometr.)

$351 \pm 18$  (osmometr. in Benzol)

1,2-Bis(4'-methyl-4-biphenyl)äthan (**8**): Farblose Blättchen vom Schmp. 210–211°C (Lit. 25); 210–212°C).

$C_{28}H_{26}$  (362.5) Ber. C 92.77 H 7.23

Gef. C 92.85 H 7.27 Mol.-Masse 362 ( $M^+$ , massenspektrometr.)

2,7-Bis(brommethyl)-9,10-dihydrophenanthren (**9**): 180 g (1 mol) 9,10-Dihydrophenanthren, 120 g (4 mol) Paraformaldehyd, 350 ml 48proz. Bromwasserstoffsäure, 200 ml 89proz. Phosphorsäure ( $d = 1.75$ ) und 400 ml Eisessig wurden unter Einleiten von Bromwasserstoff-Gas 8 h bei 80°C, anschließend weitere 5 h bei 120°C gerührt. Aufarbeitung analog der Brommethylierung des Biphenyls ergab nach Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther (60–70°C) 90–175 g (25–47%) farblose Nadeln vom Schmp. 157–158°C.

$C_{16}H_{14}Br_2$  (366.1) Ber. C 52.49 H 3.85 Br 43.65 Gef. C 52.21 H 3.80 Br 43.90

$^1H$ -NMR (60 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\tau$  2.20–2.80 m, 6 arom. H; 5.52 s, 4H ( $CH_2Br$ ); 7.17 s, 4H ( $CH_2CH_2$ ).

2,7-Dimethyl-9,10-dihydrophenanthren: Aus 36.6 g (0.1 mol) **9** wurden durch Reduktion mit 5 g Lithiumaluminiumhydrid in 500 ml Tetrahydrofuran nach Umkristallisieren aus Äthanol 17 g (82%) farblose Kristalle vom Schmp. 98–99°C (Lit. 14,26); 98.5–101°C erhalten.

2,7-Dimethylphenanthren: Dehydrieren des 2,7-Dimethyl-9,10-dihydrophenanthrens mit Palladium/Aktivkohle bei 230–250°C ergab 85% farblose Blättchen vom Schmp. 100–101°C (Lit. 14,26); 101–102°C).

25) L. Szperl, IX. Congress Pure and Appl. Chem., Madrid **4**, 233 (1934) [C. A. **32**, 21056 (1938)].

26) R. D. Haworth, C. R. Mavin und G. Sheldrick, J. Chem. Soc. **1934**, 454; L. A. Paquette, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 4085 (1964).

**2,7-Bis(mercaptomethyl)-9,10-dihydrophenanthren (10):** Umsetzen von 73.2 g (0.2 mol) **9** mit 33 g (0.5 mol) Thioharnstoff in 800 ml 95proz. Äthanol und anschließendes Verseifen des Bis-isothiuroniumsalzes mit Natronlauge analog der Darstellung des 4,4'-Bis(mercaptomethyl)biphenyls ergaben nach Umkristallisieren aus Äthanol 38 g (70%) farblose Blättchen vom Schmp. 120–121°C.

$C_{16}H_{16}S_2$  (272.4) Ber. C 70.54 H 5.92 S 23.54 Gef. C 70.34 H 5.79 S 23.45

$^1H$ -NMR (60 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\tau$  2.28–2.92 m, 6 arom. H; 6.32 d,  $J = 7.5$  Hz, 4H ( $CH_2S$ ); 7.21 s, 4H; 8.25 t,  $J = 7.5$  Hz, 2H (SH).

**6,7,19,20-Tetrahydro-2,15-dithia[3.3](2,7)phenanthrenophan (11):** Die Cyclisierung von 18.3 g (0.05 mol) **9** mit 13.7 g (0.05 mol) **10** nach dem zur Darstellung von **6** verwandten Verfahren ergab nach analogem Aufarbeiten und Umkristallisieren aus Benzol 2.4–8.5 g (10–35%) farblose würfelförmige Kristalle vom Schmp. 307–309°C (unter Stickstoff im abgeschmolzenen Röhrchen).

$C_{32}H_{28}S_2$  (476.7) Ber. C 80.63 H 5.92 S 13.45

Gef. C 80.48 H 5.90 S 13.52 Mol.-Masse 476 ( $M^+$ , massenspektrometr.)

**6,7,19,20-Tetrahydro-2,15-dithia[3.3](2,7)phenanthrenophan-S,S,S',S'-tetraoxid (12):** 2.38 g (5 mmol) **11** wurden analog **6** mit 6 g 30proz. Wasserstoffperoxid in 1 Liter Benzol und 600 ml Eisessig bei Raumtemp. oxidiert, wobei 2.45 g (90%) farbloses unlösliches Pulver (Schmp.  $>400^\circ C$ ) erhalten wurden.

$C_{32}H_{28}O_4S_2$  (540.7) Ber. C 71.08 H 5.22 S 11.86 Gef. C 71.51 H 5.20 S 11.93

**5,6,17,18-Tetrahydro[2.2](2,7)phenanthrenophan (2):** Analog **7** wurden 7.6 g (14 mmol) **12** in Portionen von 500–700 mg bei 480–500°C/0.1 Torr in der beschriebenen Weise pyrolysiert, wodurch 4.0 g (69%) leicht gelbliches Pyrolysat erhalten wurden. Die Chromatographie über eine mit neutralem Aluminiumoxid gefüllte Säule (Länge 7.5 cm, Durchmesser 5 cm) mit Cyclohexan/Benzol (5:1 bis 2:1) ergab als erste Hauptfraktion 300 mg (5%) Gemisch von 2,7-Dimethyl-9,10-dihydrophenanthren und 2,7-Dimethylphenanthren (ca. 1:2, Schmp. 90–92°C). Aus der zweiten Hauptfraktion wurden nach Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther (60–70°C) 887 mg (15%) **2** als farbloses Kristallpulver vom Schmp. 407–409°C (unter Stickstoff im abgeschmolzenen Röhrchen) erhalten.

$C_{32}H_{28}$  (412.5) Ber. C 93.16 H 6.84

Gef. C 93.40 H 6.86 Mol.-Masse 412 ( $M^+$ , massenspektrometr.)

Die letzten Anteile der zweiten Hauptfraktion zeigten Schmelzpunkte um 420–425°C und enthielten schon teilweise dehydrierte Verbindungen. Über Zwischenfraktionen, insgesamt 870 mg (15%), wurden aus der letzten Hauptfraktion nach Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther (60–70°C) 250 mg (4.5%) farbloses Kristallpulver vom Schmp. 263–265°C erhalten, das aus einem nicht trennbaren Gemisch der massenspektrometrisch identifizierten offenkettigen Verbindungen 1,2-Bis(7-methyl-2-phenanthryl)äthan, 1-(7-Methyl-9,10-dihydro-2-phenanthryl)-2-(7-methyl-2-phenanthryl)äthan und 1,2-Bis(7-methyl-9,10-dihydro-2-phenanthryl)äthan bestand.

**[2.2](2,7)Phenanthrenophan (3/4):** 412 mg (1 mmol) **2** wurden mit 681 mg (3 mmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) in 250 ml absol. Benzol 2 h unter Stickstoff zum Rückfluß erhitzt und gerührt. Chromatographie der durch den Charge-Transfer-Komplex dunkelgrün bis schwarz gefärbten Lösung über Aluminiumoxid mit Benzol und Umkristallisieren aus Benzol ergaben 330 mg (80%) farbloses Kristallpulver vom Schmp. 450–452°C (unter Stickstoff im abgeschmolzenen Röhrchen).

$C_{32}H_{24}$  (408.5) Ber. C 94.08 H 5.92

Gef. C 94.24 H 5.91 Mol.-Masse 408 ( $M^+$ , massenspektrometr.)

*trans*-1,2-Bis(7-methyl-2-phenanthryl)äthylen (**13**): 150 mg des Gemisches der bei der Pyrolyse von **12** entstandenen offenkettigen Verbindungen wurden mit 300 mg DDQ in 50 ml absol. Benzol unter Stickstoff 12 h bei Rückfluß gerührt. Zersetzen des Charge-Transfer-Komplexes durch Chromatographie mit Benzol über Aluminiumoxid und Umkristallisieren aus Benzol ergaben 30 mg (20%) farbloses Pulver vom Schmp. 336–339°C. Mol.-Masse 408 ( $M^+$ , massenspektrometr.).

21,22-Dihydro-2,17-dithia[3]((4,4')biphenyl)[3](2,7)phenanthrenophan (**14**): Die Cyclisierung von 18.3 g (0.05 mol) **9** mit 12.3 g (0.05 mol) 4,4'-Bis(mercaptomethyl)biphenyl nach dem zur Darstellung von **6** verwandten Verfahren ergaben nach analogem Aufarbeiten und Umkristallisieren aus Benzol 2.25 g (10%) farblose Kristalle vom Schmp. 271–273°C (unter Stickstoff im abgeschmolzenen Röhrchen).

$C_{30}H_{26}S_2$  (450.7) Ber. C 79.96 H 5.82 S 14.23 Gef. C 79.68 H 5.93 S 14.02

21,22-Dihydro-2,17-dithia[3]((4,4')biphenyl)[3](2,7)phenanthrenophan-S,S,S',S'-tetraoxid (**15**): 2.25 g (5 mmol) **14** wurden analog **6** mit 6 g 30proz. Wasserstoffperoxid in 1 Liter Benzol und 600 ml Eisessig bei Raumtemp. oxidiert, wobei 2.3 g (90%) unlösliches farbloses Pulver (Schmp. >400°C) erhalten wurden.

$C_{30}H_{26}O_4S_2$  (514.7) Ber. C 70.01 H 5.09 S 12.46 Gef. C 70.23 H 5.04 S 12.31

19,20-Dihydro[2]((4,4')biphenyl)[2](2,7)phenanthrenophan (**16**): Analog **7** wurden 2.9 g (5.6 mmol) **15** bei 480–500°C/0.1 Torr pyrolysiert und ergaben 1.65 g (75%) leicht gelb gefärbtes Pyrolysat. Durch Chromatographie über Aluminiumoxid (Säule 70 cm × 3 cm) mit Cyclohexan/Benzol-Gemischen und Umkristallisieren aus Benzol wurden 584 mg (33%) farblose Kristalle vom Schmp. 320–321°C (unter Stickstoff) und weitere 394 mg (17%) teilweise schon dehydriertes **16** (Schmp. 342–345°C) erhalten.

$C_{30}H_{26}$  (386.5) Ber. C 93.22 H 6.78

Gef. C 93.39 H 6.86 Mol.-Masse 386 ( $M^+$ , massenspektrometr.)

[2]((4,4')Biphenyl)[2](2,7)phenanthrenophan (**5**): 386 mg (1 mmol) **16**, die schon teilweise dehydriert waren, wurden mit 500 mg (2.2 mmol) DDQ in 100 ml absol. Benzol 2 h unter Stickstoff zum Rückfluß erhitzt und gerührt. Zersetzen des dunklen Charge-Transfer-Komplexes durch Chromatographie über Aluminiumoxid und Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther (60–70°C) ergaben 340 mg (88%) farblose Kristalle vom Schmp. 370–371°C (unter Stickstoff).

$C_{30}H_{24}$  (384.5) Ber. C 93.71 H 6.29

Gef. C 93.57 H 6.22 Mol.-Masse 384 ( $M^+$ , massenspektrometr.)

[92/73]