

Intra- und extraannular funktionalisierte [2.2.2]Phane mit Dreifachbindung: Synthese und Eigenschaften

Peter Knops und Fritz Vögtle*

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

Eingegangen am 31. Oktober 1990

Key Words: Cesium effect / Clathrate / Cyclophanes / Acetylene, diphenyl- / Rigid-group principle / Tolane

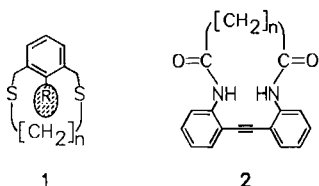
Intra- and Extraannularly Functionalized [2.2.2]Phanes: Syntheses and Properties

The severely strained new cyclophanes **7b–f**, consisting of bridged tolane subunits and bearing intraannular substituents R, were prepared mainly to study steric interactions of R with the "π cloud" of the triple bond. These compounds exist in a

rigid twisted conformation, whereas the unsubstituted reference compound **7a** and the extraannularly functionalized azo compound **9** show C_2 symmetry. **9** forms a 1:1 clathrate with toluene.

Ziel dieser Arbeit war die Synthese substituierter Cyclophane mit einer oder mehreren C–C-Dreifachbindungen im Ring. Ähnlich wie bei den intraannular funktionalisierten Dithia[n]metacyclophanen **1**¹⁾ können diese Verbindungen – hinreichende Ringgröße vorausgesetzt – zur Messung des Raumbedarfs funktioneller Gruppen R verwendet werden, wobei hier erstmals eine Wechselwirkung von R mit der „π-Wolke“ einer Dreifachbindung erzwungen werden sollte.

Im Folgenden beschreiben wir Synthese und Eigenschaften verschiedener substituierter [2.2.2]Phane mit 2,2'-Diaminotolan (**4**) als struktureller Untereinheit. Bereits Ruggli hatte diesen Baustein bei seinen Untersuchungen über [m.2]Phane des Typs **2**, die zur Formulierung der grundlegenden Gedanken des Verdünnungsprinzips führten, eingesetzt²⁾.

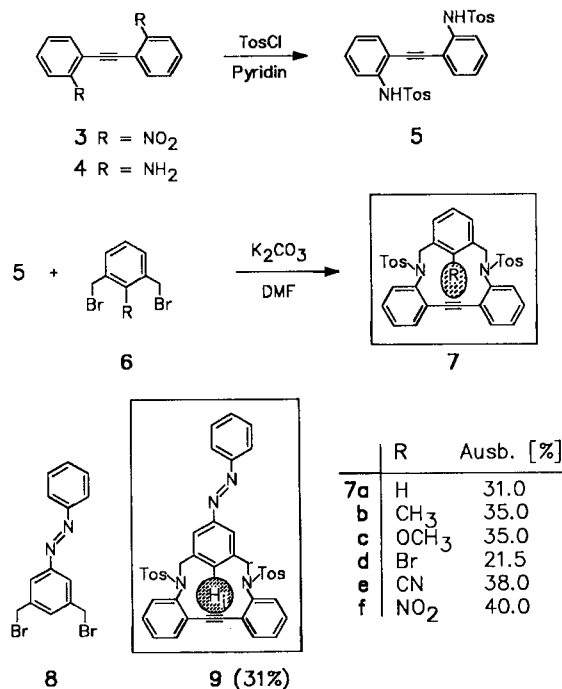


1. Synthesen

2,2'-Dinitrotolan (**3**) wurde nach der von Ruggli²⁾ und Kliegl³⁾ beschriebenen Methode hergestellt. Die Reduktion zu **4**, die von Ruggli mit SnCl_2 /Eisessig durch 24stündiges Einleiten von HCl-Gas durchgeführt wurde, läßt sich einfacher und mit geringerem Zeitbedarf durch Vermischen von **3** mit SnCl_2 und mehrstündiges Behandeln mit Eisessig unter Ultraschall erreichen. Umsetzung von **4** mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in Pyridin ergibt die Cyclisierungskomponente **5**.

Durch Zutropfen einer Lösung der beiden Komponenten **5** und **6** in DMF zu einer Suspension von Kaliumcarbonat in DMF⁴⁾ lassen sich die Zielverbindungen **7** mit guten Ausbeuten erhalten.

Die Anwendung dieses Verfahrens zur Darstellung der Azo-Verbindung **9** aus **5** und **8** führte dagegen zu einem Produktgemisch, aus dem **9** nicht rein isoliert werden konnte. Mit Cäsiumcarbonat als Base und bei höherer Verdünnung⁵⁾ konnte **9** dagegen mit 31% Ausbeute erhalten werden („Cäsium-Effekt“⁶⁾).



Die angesichts der in den Phanen **7** anzunehmenden sterischen Spannung (s.u.) bemerkenswert guten Ausbeuten sind wahrscheinlich nicht nur auf die angewandte Cyclisierungsmethode („verkapptes Verdünnungsprinzip“⁴⁾) zurückzuführen, sondern auch auf Auswirkungen des „Prinzips der starren Gruppen“⁷⁾. Einige Spielarten davon illustriert Abb. 1; sie seien kurz erörtert, da es bisher an klaren Erläuterungen mangelt.

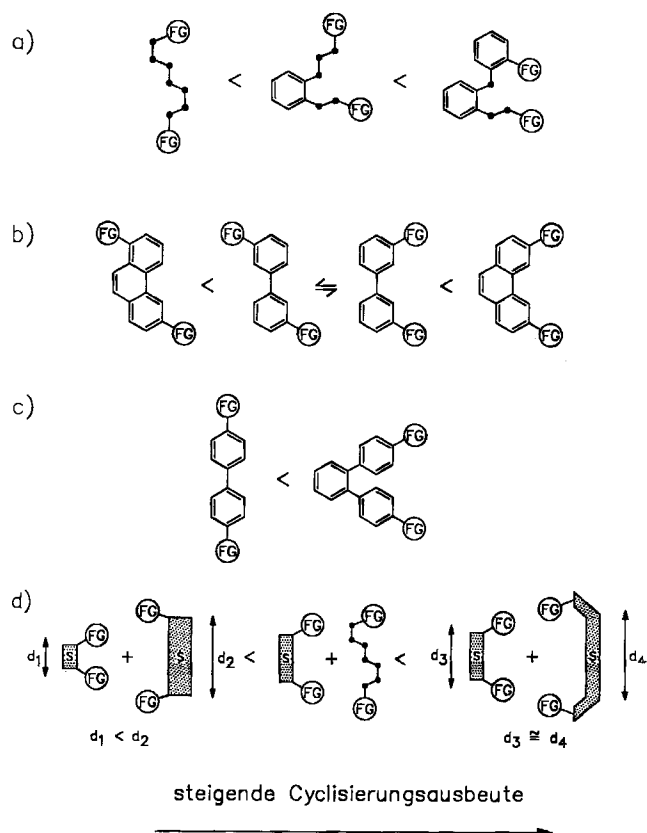


Abb. 1. Zum „Prinzip der starren Gruppen“ (FG: funktionelle Gruppe; S: starre Spacer-Einheit; d : Abstand der funktionellen Gruppen)

Nach Abb. 1a) führt der Einbau starrer Bauelemente (Benzo-Anellierung) zu einer Verringerung der konformativen Beweglichkeit des Moleküls; die Kettenenden treffen eher zum Ringschluß zusammen, die Ringschlußreaktion selbst tritt also leichter ein.

Auch durch konvergent ausgerichtete funktionelle Gruppen wird dementsprechend die Cyclisierung erleichtert [Abb. 1b)].

Wenn der entstehende Ring durch das Gerüst der Cyclisierungskomponente bereits vorgeformt wird, so begünstigt dies den Ringschluß [Abb. 1c)].

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Cyclisierungsreaktion nutzt alle drei in Abb. 1 skizzierten Möglichkeiten: Zum einen wird durch die starre 1,3-Bis(brommethyl)aren-Einheit **6** das entstehende Cyclophan-Gerüst vorgeformt, zum anderen sind die Stickstoff-Atome der zweiten Cyclisierungskomponente, des verglichen mit **6** etwas flexibleren 2,2'-Bis(*p*-tolylsulfonylamino)tolans (**5**), konvergent ausgerichtet, wodurch die Ringschlußreaktion ebenfalls gefördert wird [Abb. 1d)]. Außerdem ist wegen der nach erfolgter einseitiger Verknüpfung von **5** und **6** eingeschränkten konformativen Beweglichkeit des Zwischenprodukts die Cyclisierungsreaktion begünstigt.

Wesentlich für die Entstehung des monomeren dreizehngliedrigen Rings **7** ist allerdings, daß die Größe der Cyclisierungskomponenten (Abstand der FG) aufeinander abgestimmt ist. Der Einsatz einer „verlängerten“ Cyclisierungs-

komponente, etwa von Bis[2-(*p*-tolylsulfonylamino)phenyl]-diacetylen, würde zu einer geringeren Ausbeute an Monomer führen, da das „Prinzip der starren Gruppen“ in diesem Fall eher die Oligomeren-Bildung begünstigt [vgl. Abb. 1d)].

2. Eigenschaften der Cyclophane **7** und **9** Kernresonanzspektren

Das ^1H -NMR-Spektrum der unsubstituierten Stammverbindung **7a** zeigt für die Signale der als „NMR-Sonde“ dienenden benzylichen Protonen eine Aufspaltung in ein AB-System (vgl. auch Abb. 3), bei intraannularer Substitution spalten die Signale der CH_2 -Gruppen in zwei AB- bzw. AX-Systeme auf (Abb. 2); auch die Methyl-Protonen der *p*-Tolylsulfonyl-Reste zeigen bei intraannularer Funktionalisierung verbreiterte bzw. aufgespaltene ^1H -NMR-Signale. Außerdem findet man im Bereich der aromatischen Protonen jeweils ein hochfeldverschobenes Signal (abhängig vom Substituenten R, bei $\delta = 6.25 - 6.55$), das laut Integration einem Proton entspricht. Das Spektrum der Nitro-Verbindung **7f** weist zusätzlich ein tieffeldverschobenes Signal eines weiteren Protons bei $\delta = 8.12$ auf. Da **7f** ($\text{R} = \text{NO}_2$) als einzige der untersuchten Verbindungen eine intraannulare funktionelle Gruppe mit starkem Anisotropieeffekt enthält, kann dieses Signal einem der *o,o'*-Protonen der Tolan-Einheit zugeordnet werden, da nur diese Protonen in den Anisotropiebereich der Nitro-Gruppe gelangen können.

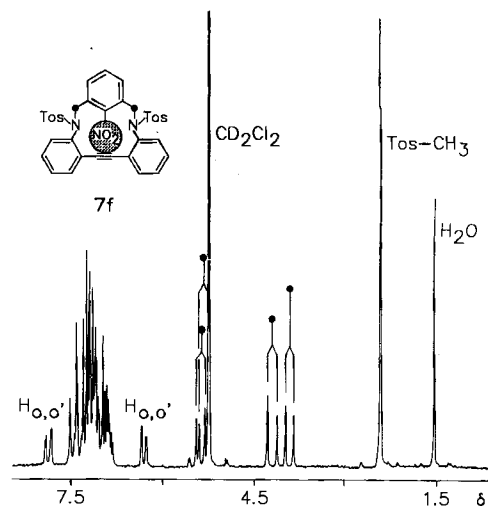


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, CD_2Cl_2) von **7f**

Die ^{13}C -NMR-Spektren zeigen bei intraannularer Funktionalisierung — soweit die Aufnahme eines Spektrums bei der geringen Löslichkeit der Verbindungen möglich ist — für jedes Gerüst-Kohlenstoff-Atom der intraannular funktionalisierten Phane **7** ein einzelnes Resonanzsignal.

Eine mögliche Erklärung dieser spektroskopischen Befunde, die mit Stuart-Briegleb-Kalottenmodellen im Einklang steht, liefert die Annahme einer helical verdrillten Konformation der intraannular funktionalisierten Phane **7**. Daß diese Konformation bei genügend großem Substituenten R starr ist, ergibt sich aus einem Hochtemperaturspek-

trum von **7f** ($R = \text{NO}_2$): Auch bei 393 K zeigt sich keine Veränderung der Protonen-Resonanz.

Versuche zur Enantiomerentrennung mittels HPLC an chiralen stationären Phasen [Cellulose-(tris-3,5-dimethylphenylcarbamate)⁸], (+)-PTrMA⁹, Poly(diphenyl-2-pyridylmethylmethacrylat)¹⁰ und ChiraSpher¹¹] verliefen allerdings bisher erfolglos. Der Grund hierfür dürfte in der zu geringen Fähigkeit der untersuchten Phane zur Wechselwirkung mit den chiralen Phasen liegen: Es können keine Wasserstoff-Brückenbindungen ausgebildet werden, so daß die Wechselwirkung mit der stationären Phase auf π - π -Wechselwirkungen beschränkt ist.

Das ¹H-NMR-Spektrum der aus Toluol kristallisierten Azo-Verbindung **9** (Abb. 3) zeigt ebenso wie das des unsubstituierten Phans **7a** nur ein AB-System für die Signale der benzyliischen Protonen, das tieffeldverschobene Signal bei $\delta = 8.3$ läßt sich der Absorption des intraannularen Protons H_i zuordnen, dessen Verschiebung auf den Anisotropieeffekt der C—C-Dreifachbindung zurückzuführen ist. Neben den Signalen der benzyliischen Protonen bei $\delta = 5.10$ und 4.30 erkennt man deutlich abgesetzt ein weiteres AB-System bei $\delta = 2.42$ und 4.09, das dem weniger stabilen (Z)-Isomer von **9** zuzuordnen ist. Der Anteil von (Z)-**9** ergibt sich aus der Integration zu 11%.

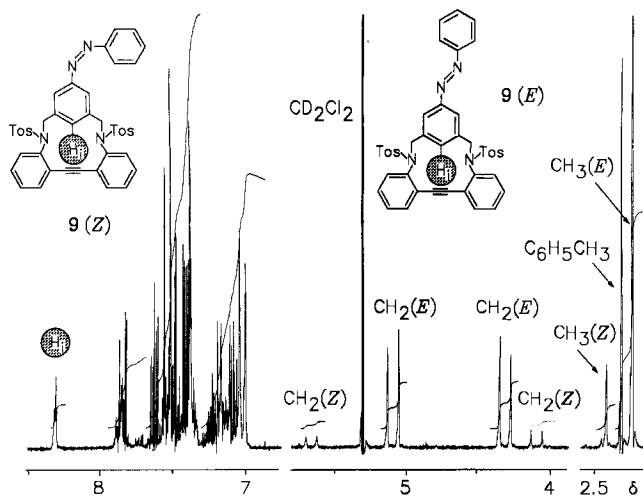


Abb. 3. ¹H-NMR-Spektrum (200 MHz, CD₂Cl₂) des Toluol-Clathrats von **9**

Das ¹H-NMR-Spektrum läßt außerdem die Signale der Methyl-Gruppe von in den Kristallen eingeschlossenem Toluol erkennen; das Integrationsverhältnis weist auf ein 1:1-Clathrat hin. Gestützt wird diese Beobachtung zum einen durch die Elementaranalyse, zum andern durch das Schmelzverhalten der Verbindung: Im Temperaturbereich 144–150°C findet Blasenbildung statt, die auf eine Toluol-Abgabe der Kristalle zurückzuführen ist, die verbleibende Substanz schmilzt erst bei 210–212°C.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des SFB 334. Unser Dank gilt ferner der Fa. Bayer AG, Leverkusen, für die Unterstützung dieser Arbeit durch Chemikalienspenden. Herrn Dr. G. Eckhardt und

Herrn C. Schmidt danken wir für die Aufnahme der Massen- und Kernresonanzspektren.

Experimenteller Teil

Schmp.: Kofler-Mikroskopheitzisch. — IR: Unicam SP-1100. — UV: Varian Cary 17. — ¹H-NMR, ¹³C-NMR: Bruker WH-90 (90 MHz), WH-200 (200 MHz). — MS: MS 30 und 50 A.E.I. — CHN-Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Instituts für Organische Chemie und Biochemie, Universität Bonn.

2,2'-Diaminotolan (**4**): 7.32 g (27.3 mmol) **3**³) und 48.82 g Zinn(II)-chlorid-Dihydrat werden gründlich vermischt, mit 130 ml Eisessig versetzt und etwa 5 h mit Ultraschall behandelt. Das Ende der Reaktion erkennt man am Ausfallen eines farblosen Niederschlags, nachdem zwischenzeitlich die Edukte in Lösung gegangen sind. Der Rückstand wird abgesaugt, mit Wasser zum Sieden erhitzt und erneut filtriert. Die vereinigten Filtrate werden mit KOH auf pH = 14 eingestellt, das beim Abkühlen ausfallende Rohprodukt wird aus möglichst wenig Ethanol umkristallisiert; hellgelbe Kristalle, Ausb. 4.28 g (75%), Schmp. 157°C (Lit.³ 154°C).

2,2'-Bis(p-tolylsulfonylamino)tolan (**5**): 3.0 g (14.4 mmol) **4** und 5.8 g (30.4 mmol) p-Toluolsulfonsäurechlorid werden in 120 ml Pyridin 1 h auf 70°C erwärmt. Nach dem Abkühlen gibt man auf 120 ml Eis, säuert mit 100 ml konz. Salzsäure an, rührt noch 12 h bei Raumtemp., filtriert und kristallisiert das hellbraune Rohprodukt nach gründlichem Auswaschen mit Wasser aus ca. 700 ml Methanol um; farblose Kristalle, Ausb. 6.57 g (88%), Schmp. 191–194°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3330 \text{ cm}^{-1}$ (s) (NH), 1600 (m) (C=C), 1505 (m) (C=C), 1345 (s) (SO₂—N), 1185 (s) (SO₂—N). — ¹H-NMR (90 MHz, [D₆]DMSO, TMS_{int}): $\delta = 2.27$ (s, 6H, CH₃), 7.00–7.65 (m, 16H, Ar-H), 9.8 (br. s, 2H, NH). — MS (70 eV): m/z (%) = 516 (25) [M⁺], 361 (6) [M⁺ — C₇H₇O₂S], 206 (41) [M⁺ — 2 C₇H₇O₂S], 205 (100) [206 — H].

C₂₈H₂₄N₂O₄S₂ (516.6) Ber. C 65.10 H 4.68 N 5.42
Gef. C 65.18 H 4.68 N 5.52

Allgemeines Verfahren zur Herstellung der Cyclophane **7**: Eine Lösung der beiden Cyclisierungskomponenten **5** und **6** in DMF wird innerhalb von 3–4 h zu einer Suspension der fünffach molaren Menge frisch gepulverten Kaliumcarbonats in DMF zugepumpt. Nach 24stdg. Rühren bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel abgedampft, man nimmt in Wasser auf, löst den in Wasser unlöslichen Anteil in Dichlormethan und extrahiert zur Entfernung offenkettiger Anteile dreimal mit verdünnter Natronlauge. Nach Trocknung mit MgSO₄ erfolgt die weitere Reinigung durch Chromatographie oder Umkristallisation.

17,17,18,18-Tetradehydro-1,10-bis(p-tolylsulfonyl)-1,10-diaza-[2](1,3)benzeno[2](1,2)benzeno[2](1,2)benzenophan (**7a**): Aus 1.27 g (4.82 mmol) **6a**¹²) und 2.49 g (4.82 mmol) **5**, gelöst in 24 ml DMF; Vorlage: 3.50 g (25.32 mmol) K₂CO₃ in 24 ml DMF. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation, zunächst aus Aceton, dann aus Dioxan; farbloses Pulver, Ausb. 0.93 g (31%), $R_f = 0.35$ (CH₂Cl₂), Schmp. 251–253°C. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.35$ (s, 6H, CH₃), 4.23 (d, ²J = 15.0 Hz, 2H, CH₂), 5.06 (d, ²J = 15.0 Hz, 2H, CH₂), 6.90–8.00 (m, 19H, Ar-H), 8.18 (br. s, 1H, H_i). — ¹³C-NMR (200 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 20.94$ (CH₃), 55.97 (CH₂), 90.89 (C≡C) (Auswahl). — MS (70 eV): m/z (%) = 618 (5) [M⁺], 554 (2) [M⁺ — SO₂], 463 (7) [M⁺ — C₇H₇O₂S], 399 (11) [463 — SO₂], 308 (100) [M⁺ — 2 C₇H₇O₂S].

C₃₆H₃₀N₂O₄S₂ (618.8) Ber. C 69.88 H 4.89 N 4.53
Gef. C 69.42 H 4.93 N 4.43

17,17,18,18-Tetradehydro-8-methyl-1,10-bis(p-tolylsulfonyl)-1,10-diaza[2](1,3)benzeno[2](1,2)benzeno[2](1,2)benzenophan (**7b**):

Aus 0.93 g (3.35 mmol) **6b**¹³ und 1.73 g (3.35 mmol) **5**, gelöst in 20 ml DMF. Vorlage: 3.50 g (25.32 mmol) K₂CO₃ in 25 ml DMF. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Dioxan; farblo- ses Pulver, Ausb. 0.74 g (35%), *R*_f = 0.22 (CH₂Cl₂), Schmp. 318–320°C. – ¹H-NMR (90 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.12 (s, 3 H, CH₃), 2.44 (s, 3 H, Tosyl-CH₃), 2.48 (s, 3 H, Tosyl-CH₃), 3.91 (d, ²*J* = 12.4 Hz, 1 H, CH₂), 4.57 (d, ²*J* = 15.0 Hz, 1 H, CH₂), 5.17 (d, ²*J* = 15.0 Hz, 1 H, CH₂), 5.40 (d, ²*J* = 12.4 Hz, 1 H, CH₂), 6.27–7.70 (m, 19 H, Ar-H). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 632 (8) [M⁺], 477 (32) [M⁺ – C₇H₇O₂S], 412 (21) [477 – SO₂], 91 (100) [C₇H₇⁺].

C₃₇H₃₂N₂O₄S₂ (632.8) Ber. C 70.23 H 5.10 N 4.43
Gef. C 70.32 H 5.33 N 4.46
Ber. 632.1803 Gef. 632.1771 (MS)

17,17,18,18-Tetradehydro-8-methoxy-1,10-bis(p-tolylsulfonyl)-1,10-diaza[2] (1,3)benzeno[2] (1,2)benzeno[2] (1,2)benzenophan (7c): Aus 0.94 g (3.2 mmol) **6c**¹⁴ und 1.65 g (3.2 mmol) **5**, gelöst in 18 ml DMF. Vorlage: 2.30 g (16.6 mmol) K₂CO₃ in 14 ml DMF. **7c** fällt nach Reinigung durch Umkristallisation aus Toluol als farblo- ses Pulver an; Ausb. 0.74 g (35%), *R*_f = 0.29 (CH₂Cl₂), Schmp. 230–232°C. – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 2.41 (s, 6 H, Tosyl-CH₃), 2.97 (s, 3 H, OCH₃), 3.86 (d, ²*J* = 12.0 Hz, 1 H, CH₂), 4.30 (d, ²*J* = 15.0 Hz, 1 H, CH₂), 4.84 (d, ²*J* = 12.0 Hz, 1 H, CH₂), 5.02 (d, ²*J* = 15.0 Hz, 1 H, CH₂), 6.30–8.00 (m, 19 H, Ar-H). – ¹³C-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ = 21.59 (Tosyl-CH₃), 52.17 (CH₂), 52.29 (CH₂), 60.81 (OCH₃), 89.15 (C≡C), 91.19 (C≡C) (Auswahl). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 648 (4) [M⁺], 617 (2) [M⁺ – OCH₃], 493 (100) [M⁺ – C₇H₇O₂S], 338 (62) [493 – C₇H₇O₂S].

C₃₇H₃₂N₂O₅S₂ (648.8) Ber. C 68.50 H 4.97 N 4.32
Gef. C 68.59 H 4.92 N 4.05
Ber. 648.1753 Gef. 648.1756 (MS)

8-Brom-17,17,18,18-tetradehydro-1,10-bis(p-tolylsulfonyl)-1,10-diaza[2] (1,3)benzeno[2] (1,2)benzeno[2] (1,2)benzenophan (7d): Aus 1.10 g (3.2 mmol) **6d**¹⁵ und 1.65 g (3.2 mmol) **5**, gelöst in 20 ml DMF. Vorlage: 2.30 g (16.6 mmol) K₂CO₃ und 20 ml DMF. Chromatographie: Kieselgel [63–100 μm; Eluent: CH₂Cl₂/Aceton (100:1)]; farblose Kristalle, Ausb. 0.48 g (21.5%), *R*_f = 0.31 [CH₂Cl₂/Aceton (100:1)], Schmp. 306–309°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1605 cm⁻¹ (w) (C=C), 1500 (w) (C=C), 1350 (s) (SO₂–N), 1175 (s) (SO₂–N). – ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.43 (s, 6 H, CH₃), 4.02 (d, ²*J* = 12.0 Hz, 1 H, CH₂), 4.72 (d, ²*J* = 15.0 Hz, 1 H, CH₂), 5.19 (d, ²*J* = 15.0 Hz, 1 H, CH₂), 5.39 (d, ²*J* = 12.0 Hz, 1 H, CH₂), 6.35–7.70 (m, 19 H, Ar-H). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 696/698 (20) [M⁺], 632/634 (6) [M⁺ – SO₂], 617 (3) [M⁺ – Br], 541/543 (4) [M⁺ – C₇H₇O₂S], 477/479 (26) [632/634 – C₇H₇O₂S], 462 (22) [617 – C₇H₇O₂S], 307 (100) [541/543 – Br – C₇H₇O₂S].

C₃₆H₂₉BrN₂O₄S₂ · 0.5 H₂O (706.7) Ber. C 61.19 H 4.28 N 3.96
Gef. C 61.10 H 4.26 N 4.15

8-Cyan-17,17,18,18-tetradehydro-1,10-bis(p-tolylsulfonyl)-1,10-diaza[2] (1,3)benzeno[2] (1,2)benzeno[2] (1,2)benzenophan (7e): Aus 0.87 g (3.0 mmol) **6e**¹⁶ und 1.55 g (3.0 mmol) **5**, gelöst in 25 ml DMF. Vorlage: 2.18 g (15.8 mmol) K₂CO₃ in 15 ml DMF. Chromatographie: Kieselgel [63–100 μm; Eluent: Dichlormethan/Aceton (100:1)]; farblose Kristalle, Ausb. 0.74 g (38%), *R*_f = 0.27 [CH₂Cl₂/Aceton (100:1)], Schmp. 300°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2250 cm⁻¹ (w) (CN), 1360 (s) (SO₂–N), 1180 (s) (SO₂–N). – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.42 (s, 3 H, CH₃), 2.43 (s, 3 H, CH₃), 4.10 (d, ²*J* = 12.2 Hz, 1 H, CH₂), 4.61 (d, ²*J* = 15.1 Hz, 1 H, CH₂), 5.30 (d, ²*J* = 15.1 Hz, 1 H, CH₂), 5.55 (d, ²*J* = 12.2 Hz, 1 H, CH₂), 6.55–7.70 (m, 19 H, Ar-H). – ¹³C-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 20.91 (CH₃), 20.99 (CH₃), 53.64 (CH₂), 54.15 (CH₂), 77.05 (CN), 97.10 (C≡C), 100.10 (C≡C) (Auswahl). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 643

(16) [M⁺], 579 (5) [M⁺ – SO₂], 488 (10) [M⁺ – C₇H₇O₂S], 424 (100) [488 – SO₂], 333 (13) [M⁺ – 2 C₇H₇O₂S].

C₃₇H₂₉N₃O₄S₂ · 0.5 H₂O (652.8) Ber. C 68.08 H 4.63 N 6.44
Gef. C 68.30 H 4.63 N 6.31

17,17,18,18-Tetradehydro-8-nitro-1,10-bis(p-tolylsulfonyl)-1,10-diaza[2] (1,3)benzeno[2] (1,2)benzeno[2] (1,2)benzenophan (7f): Aus 0.96 g (3.12 mmol) **6f**¹⁷ und 1.61 g (3.12 mmol) **5**, gelöst in 45 ml DMF. Vorlage: 2.30 g (16.64 mmol) K₂CO₃ und 20 ml DMF. Chromatographie: Kieselgel [40–63 μm; Eluent: CH₂Cl₂/Aceton (100:1)]; farblose Kristalle, Ausb. 0.82 g (40%), *R*_f = 0.32 [CH₂Cl₂/Aceton (100:1)], Schmp. 279–283°C (Xylol). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1605 cm⁻¹ (w) (C=C), 1545 (s) (NO₂), 1365 (s) (NO₂), 1345 (s) (SO₂–N), 1180 (s) (SO₂–N). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 2.43 (s, 6 H, CH₃), 4.01 (d, ²*J* = 12.6 Hz, 1 H, CH₂), 4.30 (d, ²*J* = 19.0 Hz, 1 H, CH₂), 5.39 (d, ²*J* = 19.0 Hz, 1 H, CH₂), 5.55 (d, ²*J* = 12.6 Hz, 1 H, CH₂), 6.42–8.12 (m, 19 H, Ar-H). – ¹³C-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ = 21.69 (CH₃), 21.72 (CH₃), 51.99 (CH₂), 53.12 (CH₂), 88.63 (C≡C), 90.35 (C≡C) (Auswahl). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 663 (3.7) [M⁺], 647 (0.8) [M⁺ – O], 633 (0.2) [M⁺ – NO], 617 (0.9) [M⁺ – NO₂], 508 (68) [M⁺ – C₇H₇O₂S], 462 (18) [508 – NO₂], 353 (14) [M⁺ – 2 C₇H₇O₂S], 323 (18) [353 – NO], 307 (100) [353 – NO₂].

C₃₆H₂₉N₃O₆S₂ (663.8) Ber. C 65.143 H 4.404 N 6.331
Gef. C 64.878 H 4.540 N 6.044

17,17,18,18-Tetradehydro-5-(phenylazo)-1,10-bis(p-tolylsulfonyl)-1,10-diaza[2] (1,3)benzeno[2] (1,2)benzeno[2] (1,2)benzenophan (9): 1.03 g (2 mmol) **5** werden zu 1.37 g (4.2 mmol) Cäsiumcarbonat in 200 ml DMF gegeben und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Zu dieser Lösung tropft man innerhalb 4 h eine Lösung von 0.74 g (2 mmol) **7**¹⁸ in 80 ml DMF, rührt noch 24 h bei Raumtemp., entfernt dann das Lösungsmittel i. Vak. und nimmt in CH₂Cl₂ auf. Dann wird je dreimal mit verdünnter Natronlauge und mit Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und durch Chromatographie an Kieselgel [63–100 μm; Eluent: CH₂Cl₂/Aceton (100:1)] gereinigt. Das Produkt wird aus Toluol umkristallisiert; dunkelrote Kristalle, Ausb. 0.45 g (31%), *R*_f = 0.16 und 0.31 [CH₂Cl₂/Aceton (100:1)], Schmp. 210–212°C (bei 144–150°C erfolgt Toluol-Abgabe des Clathrats). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1605 cm⁻¹ (w) (C=C), 1500 (m) (C=C), 1350 (s) (SO₂–N), 1180 (s) (SO₂–N). – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lgε) = 225 (4.696), 294 (4.195), 315 (4.341), 325 (4.315; Schulter). – ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.25 [s, 6 H, CH₃ (E)], 2.42 [s, 6 H, CH₃ (Z)], 4.09 [d, ²*J* = 14.6 Hz, 2 H, CH₂ (Z)], 4.30 [d, ²*J* = 14.8 Hz, 2 H, CH₂ (E)], 5.10 [d, ²*J* = 14.8 Hz, 2 H, CH₂ (E)], 5.65 [d, ²*J* = 14.6 Hz, 2 H, CH₂ (Z)], 6.98–7.90 (m, Ar-H), 8.30 (t, 1 H, H_i). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 722 (17) [M⁺], 658 (4) [M⁺ – SO₂], 617 (1.5) [M⁺ – C₆H₅N₂], 567 (50) [M⁺ – C₇H₇O₂S], 503 (4) [567 – SO₂], 462 (1) [617 – C₇H₇O₂S], 412 (38) [567 – C₇H₇O₂S], 307 (28) [412 – C₆H₅N₂], 205 (100).

C₄₂H₃₄N₄O₄S₂ · C₇H₈ (815.0) Ber. C 72.21 H 5.19 N 6.87
Gef. C 71.98 H 5.18 N 6.75

CAS-Registry-Nummern

3: 25407-11-8 / **4**: 131298-21-0 / **5**: 131298-22-1 / **6a**: 626-15-3 / **6b**: 41563-68-2 / **6c**: 30787-74-7 / **6d**: 25006-88-6 / **6e**: 33875-63-7 / **6f**: 55324-01-1 / **7a**: 131298-23-2 / **7b**: 131298-24-3 / **7c**: 13198-25-4 / **7d**: 131298-26-5 / **7e**: 131298-27-6 / **7f**: 131298-28-7 / **8**: 131298-29-8 / **9**: 131298-30-1 / **9** · Toluol (1:1-Clathrat): 131298-31-2

¹⁾ Vgl.: H. Förster, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **89** (1977) 443; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 429 und dort zitierte Literatur.

²⁾ P. Ruggli, *Liebigs Ann. Chem.* **392** (1912) 92.

- ³⁾ A. Kliegl, K. Haas, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **44** (1911) 1209.
- ⁴⁾ L. Rossa, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **113** (1983) 1. — Vgl. auch: H. J. Schneider, R. Busch, *Chem. Ber.* **119** (1986) 747.
- ⁵⁾ B. K. Vriesema, J. Buter, R. M. Kellogg, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 110.
- ⁶⁾ N. Sendhoff, W. Kißener, F. Vögtle, S. Franken, H. Puff, *Chem. Ber.* **121** (1988) 2179; B. Klieser, L. Rossa, F. Vögtle, *Kontakte (Darmstadt)* Heft 1 (1984) 3; J. Buter, R. M. Kellogg, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 4481; K. Meurer, F. Luppertz, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4433.
- ⁷⁾ K. Ziegler in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl), Bd. IV/2, S. 729, Thieme, Stuttgart 1967. — F. Diederich, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **90** (1978) 383; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 372.
- ⁸⁾ Y. Okamoto, R. Aburatani, K. Hatano, K. Hatada, *J. Liq. Chromatogr.* **11** (1988) 2147; Y. Okamoto, K. Hatano, R. Aburatani, K. Hatada, *Chem. Lett.* **1989**, 715.
- ⁹⁾ Y. Okamoto, K. Hatada, *J. Liq. Chromatogr.* **9** (1986) 369; Y. Okamoto, S. Honda, I. Okamoto, H. Yuki, S. Murata, R. Noyori, H. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 6971.
- ¹⁰⁾ Y. Okamoto, M. Ishikura, K. Hatada, H. Yuki, *Polym. J.* **15** (1983) 851.
- ¹¹⁾ G. Blaschke, *Angew. Chem.* **92** (1980) 14; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 13; J. N. Kinkel, W. Fraenkel, G. Blaschke, *Kontakte (Darmstadt)* Heft 1 (1987) 3.
- ¹²⁾ W. Offermann, F. Vögtle, *Synthesis* **1977**, 272.
- ¹³⁾ W. S. Lindsay, P. Stokes, L. G. Humber, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 943.
- ¹⁴⁾ F. Vögtle, P. Neumann, *Tetrahedron* **26** (1970) 5299.
- ¹⁵⁾ F. Vögtle, *Chem. Ber.* **102** (1969) 1784.
- ¹⁶⁾ F. Vögtle, P. Neumann, M. Zuber, *Chem. Ber.* **105** (1972) 2955.
- ¹⁷⁾ F. Vögtle, J. Grütze, R. Nätscher, W. Wieder, E. Weber, R. Grün, *Chem. Ber.* **108** (1975) 1694.
- ¹⁸⁾ K. Böckmann, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **114** (1981) 1048.

[360/90]