

Notiz zur Synthese des 1,4-Pentamethylen-Dewar-Benzols^{1, 2)}

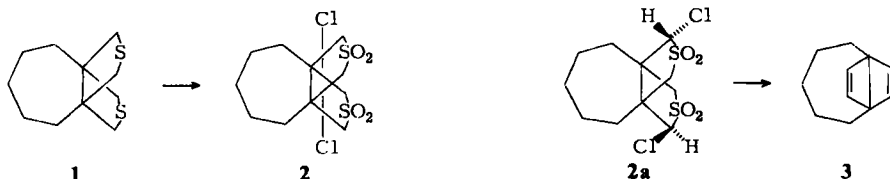
Klaus Weinges* und Klaus Klessing

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
D-6900 Heidelberg 1, Im Neuenheimer Feld 270

Eingegangen am 9. Mai 1975

Nachdem 1974 von uns erstmalig die Synthese eines in 1,4-Stellung überbrückten Dewar-Benzols, des 1,4-Tetramethylen-Dewar-Benzols, beschrieben wurde³⁾, gelang es uns nun auf demselben Wege, das um eine Methylengruppe größere 1,4-Pentamethylen-Dewar-Benzol (3) herzustellen. Landheer, de Wolf und Bickelhaupt^{4, 5)} haben neuerdings das 1,3-Tri- und 1,4-Tetramethylen-Dewar-Benzol auf völlig anderem Wege synthetisiert.

Als Ausgangsverbindung verwenden wir das 9,12-Dithia[5.3.3]propellan (1)⁶⁾, dessen Umsetzung mit 2 Moläquiv. *N*-Chlorsuccinimid und nachfolgende Oxidation mit Monoperphthalsäure zu einem Gemisch mehrerer isomerer Dichlordisulfone der allgemeinen Konstitution 2 führt. Eines davon (2a als Racemat) entsteht als Hauptprodukt in über 40proz. Ausbeute und läßt sich durch fraktionierte Kristallisation aus Aceton leicht in reiner Form gewinnen. Auf die Konstitution 2a schließen wir wegen der Analogie seines ¹H-NMR-Spektrums mit dem des entsprechenden, aus dem homologen 8,11-Dithia[4.3.3]propellan hergestellten Dichlordisulfons³⁾, dessen Konstitution durch Röntgenstrukturanalyse gesichert wurde⁷⁾. Über die Trennung und spektroskopischen Daten sämtlicher isomeren Dichlordisulfone, die aus den bisher synthetisierten DithiaproPELLanen^{6, 8)} hergestellt wurden, wird demnächst ausführlich berichtet.



Unterwirft man das Isomere 2a durch Umsetzung mit Kalium-*tert*-butylat in absol. Tetrahydrofuran einer doppelten Ramberg-Bäcklund-Reaktion^{3, 9, 10)}, so erhält man in ca. 10proz.

¹⁾ VIII. Mitteil. über kondensierte Ringsysteme; VII. Mitteil.: K. Weinges und K. Klessing, Chem. Ber. 107, 1925 (1974).

²⁾ Systematischer Name: Tricyclo[5.2.2.0^{1,7}]undeca-8,10-dien.

³⁾ K. Weinges und K. Klessing, Chem. Ber. 107, 1915 (1974).

⁴⁾ I. J. Landheer, W. H. de Wolf und F. Bickelhaupt, Tetrahedron Lett. 1974, 2813.

⁵⁾ I. J. Landheer, W. H. de Wolf und F. Bickelhaupt, Tetrahedron Lett. 1975, 349.

⁶⁾ K. Weinges, K. Klessing und R. Kolb, Chem. Ber. 106, 2298 (1973).

⁷⁾ F. Nader, unveröffentl.

⁸⁾ K. Weinges und A. Wiesenhütter, Liebigs Ann. Chem. 746, 70 (1971).

⁹⁾ L. Ramberg und B. Bäcklund, Ark. Kem. Mineral. Geol., Ser. A 13, 27 (1940) [C. A. 34, 4725 (1940)].

¹⁰⁾ L. A. Paquette in: Mechanisms of Molecular Migrations, hrsg. von B. S. Thyagarajan, Interscience, New York, Vol. 1, S. 121, New York, London 1968.

Ausbeute das 1,4-Pentamethylen-Dewar-Benzol (3) als farblose Flüssigkeit. Die Konstitution 3 ist durch Analyse und sämtliche spektroskopische Daten (IR-, $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - und Massenspektrum) gesichert.

Das überbrückte Dewar-Benzol 3 ist von besonderem Interesse, da es möglicherweise Zugang zum bisher unbekanntem [5]Paracyclophan und 1,4-Pentamethylenprisman bietet. Versuche zur Valenzisomerisierung werden derzeit ausgeführt.

Experimenteller Teil

8,11-Dichlor-9,12-dithia[5.3.3]propellan-9,9,12,12-tetroxid (2a): Zur Lösung von 7.2 g (33 mmol) 9,12-Dithia[5.3.3]propellan³⁾ (1) in 200 ml wasserfreiem Tetrachlormethan werden unter Rühren, Eiskühlung und Feuchtigkeitsausschluß 9.3 g (69 mmol) *N*-Chlorsuccinimid (frisch aus H_2O umkrist., über P_4O_{10} getrocknet) gegeben. Nach 4 h Rühren bei 0°C ist die Reaktion beendet. Man saugt unter Luftabschluß ab und dampft das Filtrat i. Vak. bei 45°C Badtemp. ein. Der ölige Rückstand, in 250 ml wasserfreiem Äther gelöst, wird langsam zu einer auf -15°C gekühlten ca. 0.4 M ätherischen Lösung von Monoperphthalsäure (2facher Überschuß) getropft. Unter allmählichem Erwärmen auf Raumtemp. läßt man 2 d rühren. Nach Absaugen des farblosen Niederschlags wird das Filtrat nacheinander mit Wasser, wäbr. Lösungen von Natriumhydrogencarbonat, Kaliumjodid (schwach angesäuert), Natriumsulfid und schließlich nochmals mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Eindampfen i. Vak. erhält man 5.6 g eines langsam erstarrenden Öls. Weiteres Produkt gewinnt man, indem man den zuvor abgesehenen Niederschlag mit wäbr. Natriumhydrogencarbonatlösung behandelt, wobei Phthalsäure langsam in Lösung geht. Der unlösliche Rückstand ergibt nach dem Waschen mit Natriumhydrogencarbonatlösung, Wasser und wenig kaltem Methanol weitere 4.65 g Rohprodukt.

Aus dem erhaltenen Isomergemisch gewinnt man das als Hauptprodukt entstandene Dichlordisulfon 2a durch fraktionierte Kristallisation aus Aceton. Ausb. ca. 40%. Schmp. 287°C (aus Aceton). R_f 0.65 (DC-Fertigplatten F 1500 LS 254 Kieselgel von der Fa. Schleicher & Schüll; Fließmittel Benzol/Aceton 9 : 1).

$^1\text{H-NMR}$ (in $[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 6.03$ ppm (s, 2H, $-\text{CHCl}-\text{SO}_2-$); 3.65 und 3.51 (q, $J_{\text{AB}} = 15$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2-\text{SO}_2-$); 1.3–2.25 (m, 10H, $-\text{CH}_2-$). – IR (KBr): 1123/1132 und 1320 cm^{-1} (Sulfonbanden).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{S}_2$ (347.3) Ber. C 38.04 H 4.64 Cl 20.42 S 18.47
Gef. C 37.82 H 4.44 Cl 20.42 S 18.21

1,4-Pentamethylen-Dewar-Benzol (3): Die auf -15°C gekühlte Lösung von 7.1 g (20 mmol) des Dichlordisulfons 2a in 400 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wird unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß mit 13.9 g (123 mmol) Kalium-*tert*-butylat versetzt. Man läßt unter allmählichem Erwärmen auf Raumtemp. 18 h rühren und kocht anschließend 2 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen gießt man die dunkelbraune Reaktionsmischung in 1.5 Liter *n*-Pentan und filtriert durch eine Glasnutsche. Das Filtrat wird mehrmals mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und vorsichtig (Vigreux-Kolonnen, max. Badtemp. 100°C) bis auf ca. 1 ml eingeeengt. Das Konzentrat wird an einer Kieselgelsäule (Kieselgel 60 Merck, 200 mesh, neutral; Laufmittel Chloroform) gereinigt. Nach vorsichtigem Eindampfen des Eluats erhält man 360 mg fast reines 3. Ausb. 12%. Präparative Gaschromatographie¹¹⁾ führt zum analysenreinen Produkt. 3 ist eine farblose Flüssigkeit.

¹¹⁾ Aerograph 1520b, $120 \times 0.6\text{-cm}$ -Säule mit 3% Se 30; Ofen 87°C ; Injekt. 130°C ; WLD-Detektor 80°C ; Filaments 80 mA; 100 ml He/min; Retentionszeit von 3.45 min. Bei Erhöhung der Temp. von Injektor, Säule und Detektor zersetzt sich 3.

IR (Film): 3075, 3055, 3010 ($-\text{C}=\text{C}-\text{H}$); 2820–2910 ($-\text{C}-\text{H}$); 1531 ($-\text{C}=\text{C}-$); 1445 ($-\text{C}-\text{H}$); 1280; 1277; 1185; 785; 719 cm^{-1} . – UV (in Cyclohexan): Kleines Maximum bei 215 nm, steile Absorptionskante ab 210 nm. – $^1\text{H-NMR}$ (in CDCl_3): $\delta = 6.53$ ppm (s, 4 olefin. H); 1.75 bis 2.15 (m, 4 H, $-\text{CH}_2-$); 1.35–1.75 (m, 6 H, $-\text{CH}_2-$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (in CDCl_3): $\delta = 144.88$ ppm (tert. C); 65.97 (quart. C); 33.96, 30.52 und 26.73 (sekund. C). – MS: 146 (M^+ , 11 %); 145 ($\text{M}^+ - \text{H}$, 25 %); 131 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 74 %); 117 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$, 88 %); 104 (Basispeak, 100 %); 91 (54 %), 78 (18 %); 77 (15 %); 65 (10 %); 39 (14 %).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}$ (146.2) Ber. C 90.35 H 9.65 Gef. C 90.05 H 9.63

[203/75]