

Notizen

[1.n]Paracyclophane durch Vakuum-Gasphasen-Pyrolyse von Disulfonen

Alfred Ruland und Heinz A. Staab*

Abteilung Organische Chemie, Max-Planck-Institut für medizinische Forschung,
Jahnstr. 29, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 21. Februar 1978

[1.n]Paracyclophanes by Vacuum Vapour Phase Pyrolysis of Disulfones

By vacuum vapour phase pyrolysis of the cyclic disulfones 7–9 at 580°C/0.01 Torr the sterically strained [1.n]paracyclophanes 1–3 were obtained in excellent yields. The lowest members of this series 1 (n = 5) and 2 (n = 6) were not accessible by other methods so far.

Die Vakuum-Gasphasen-Pyrolyse cyclischer Disulfone, zuerst 1970 von Haenel und Staab¹⁾ zur Synthese von [2.2]Phanen eingeführt, hat in kurzer Zeit weite Anwendung zur Synthese sterisch gespannter Carbocyclen des Phan-Typs gefunden²⁾. Vorläufer dieser Methode waren die Gasphasen-Pyrolyse acyclischer Monosulfone zu 1,2-Diarylethanen durch Leonard³⁾ sowie die Thermolyse von Disulfonen in kondensierter Phase (Schmelze oder Lösung), die Vögtle⁴⁾ zur Synthese von [2.2]Metacyclophanen, [2.2]Metaparacyclophan und anderen Verbindungen des Phan-Typs benutzt hat. Die meisten der unter²⁾ aufgeführten Phan-Synthesen wurden jedoch erst durch die Anwendung der Vakuum-Gasphasen-Pyrolyse auf cyclische Di- bzw. Trisulfone

¹⁾ M. Haenel und H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3885; H. A. Staab und M. Haenel, *Chem. Ber.* **106**, 2190 (1973); M. Haenel und H. A. Staab, ebenda **106**, 2203 (1973).

²⁾ Siehe u. a. ^{2a)} W. Rebařka und H. A. Staab, *Angew. Chem.* **85**, 831 (1973); **86**, 234 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 776 (1973); **13**, 203 (1974); H. A. Staab und W. Rebařka, *Chem. Ber.* **110**, 3333 (1977). — ^{2b)} S. A. Sherrod und V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5513 (1972); S. A. Sherrod und R. L. da Costa, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 2083; V. Boekelheide und R. A. Hollins, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3201 (1973); S. A. Sherrod, R. L. da Costa, R. A. Barnes und V. Boekelheide, ebenda **96**, 1565 (1974); V. Boekelheide, K. Galuszko und K. S. Szeto, ebenda **96**, 1578 (1974). — ^{2c)} H. A. Staab und H. Haffner, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 4397; *Chem. Ber.* **110**, 3358 (1977). — ^{2d)} M. W. Haenel, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3121; **1977**, 4191; H. Irngartinger, R. G. H. Kirrstetter, C. Krieger, H. Rodewald und H. A. Staab, ebenda **1977**, 1425. — ^{2e)} T. Umamoto, S. Satani, Y. Sakata und S. Misumi, ebenda **1975**, 3159; N. Kannen, T. Otsubo, Y. Sakata und S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49**, 3307 (1976). — ^{2f)} F. Vögtle und J. Grütze, *Angew. Chem.* **87**, 543 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 559 (1975); J. Grütze und F. Vögtle, *Chem. Ber.* **110**, 1978 (1977); F. Vögtle, M. Atzmüller, W. Wehner und J. Grütze, *Angew. Chem.* **89**, 338 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 325 (1977); F. Vögtle und L. Rossa, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3577; F. Vögtle und G. Steinhagen, *Chem. Ber.* **111**, 205 (1978). — ^{2g)} M. W. Haenel, A. Flatow, V. Taglieber und H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1733; D. T. Longone, S. H. Küsefoglul und J. A. Gladysz, *J. Org. Chem.* **42**, 2787 (1977); T. Otsubo, M. Kitasawa und S. Misumi, *Chem. Lett.* **1977**, 977.

³⁾ E. C. Leonard jr., *J. Org. Chem.* **27**, 1921 (1962); *Union Carbide Corp.* (Erf. E. C. Leonard, jr.), US-Pat. 3235516 (15. 2. 1966) [*Chem. Abstr.* **64**, 12910f (1966)].

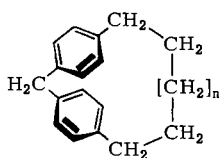
⁴⁾ F. Vögtle, *Angew. Chem.* **81**, 258 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 274 (1969); *Chem. Ber.* **102**, 1449, 3077 (1969); *Liebigs Ann. Chem.* **728**, 17 (1969).

Chem. Ber. **111**, 2997–3000 (1978)

möglich, darunter die präparativ besonders interessante Pyrolyse cyclischer Sulfone, die nicht beiderseitig durch Benzyl-Stellungen aktiviert sind^{2f,6)}.

Wir berichten hier über eine solche Anwendung der Sulfon-Pyrolyse zur Darstellung von [1.n]Paracyclophanen. Als bisher niedrigstes Glied dieser Reihe stellten Cram und Antar⁵⁾ das [1.7]Paracyclophan (**3**) in einer vielstufigen Synthese dar, bei der der Ringschluß durch Acyloin-Kondensation erfolgte. Bei den niedrigeren Gliedern der [1.n]Paracyclophan-Reihe, deren Ringspannung beträchtlich ist, führte dieser Syntheseweg nicht zum Erfolg⁶⁾.

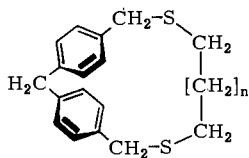
Cyclisierung von 4,4'-Bis(brommethyl)diphenylmethan mit den entsprechenden α,ω -Dimercaptoalkanen (Natriumhydroxid, 95proz. Ethanol/Toluol, 3:1; Verdünnungsprinzip) ergab die Dithiaphane **4–6**; die Ausbeute fiel mit abnehmender Ringgröße von 55% bei **6** auf 20% bei **4** ab. Oxidation mit 60proz. Wasserstoffperoxid in Eisessig führte **5, 6** und **7** in die Disulfone **7, 8** und **9** über (Ausb. um 80%). Durch Pyrolyse bei 580°C/0.01 Torr erhielt man aus den Disulfonen die [1.n]Paracyclophane **1, 2** und **3** in Ausbeuten, die bemerkenswerterweise von **3** zu **1** trotz der beträchtlich zunehmenden Ringspannung kaum abnehmen.



1: n = 1

2: n = 2

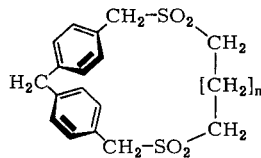
3: n = 3



4: n = 1

5: n = 2

6: n = 3



7: n = 1

8: n = 2

9: n = 3

Über spektroskopische Untersuchungen zur transanularen Wechselwirkung in **1, 2** und **3** sowie über eine Röntgenstrukturanalyse von **1** berichten wir in anderem Zusammenhang.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt/Main, danken wir für die Förderung dieser Arbeit sowie für die Gewährung eines Doktoranden-Stipendiums (A. R.).

Experimenteller Teil

Darstellung der Dithiaparacyclophane 4–6: Eine Lösung von 7.02 g (0.02 mol) 4,4'-Bis(brommethyl)diphenylmethan in 1000 ml Toluol sowie eine Lösung von 0.02 mol α,ω -Dimercaptoalkan (2.16 g 1,3-Dimercaptopropan, 2.44 g 1,4-Dimercapto-n-butan usw.) und 3.99 g (0.1 mol) Natriumhydroxid in 1000 ml 95proz. Ethanol wurden mit Hilfe synchron gesteuerter Magnetventile während 24 h in 2000 ml siedendes Ethanol eingetropt. Anschließend dampfte man i. Vak. ein, extrahierte mit 100 ml Toluol, chromatographierte diese Lösung aus Toluol an Kieselgel und kristallisierte das erhaltene Dithia[1.n]paracyclophan aus Essigester um (Daten s. Tab.).

Darstellung der Disulfone 7–9: Zu **1 g 4, 5** oder **6** in 50 ml Benzol gab man bei Raumtemp. unter Rühren eine Mischung von 10 ml 60proz. Wasserstoffperoxid in 50 ml Eisessig und ließ 24 h stehen. Nach Zusatz von 150 ml Wasser rührte man weitere 3 h, zentrifugierte das Disulfon ab, wusch mit destilliertem Wasser und trocknete i. Hochvak. bei 80°C. Für die Analysen kristallisierte man aus Chloroform um (Daten s. Tab.).

⁵⁾ D. J. Cram und M. F. Antar, J. Am. Chem. Soc. **80**, 3103 (1958).

⁶⁾ Vgl. a. D. J. Cram und J. M. Cram, Acc. Chem. Res. **4**, 204 (1971).

Tab.: Daten der dargestellten Phane

Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	M ⁺ (MS)	Analysen C H S	¹ H-NMR (δ, 80 MHz, in CDCl ₃)
a) [1.n]Paracyclophane					
1	72 101–102	C ₁₈ H ₂₀ (236.4)	236	Ber. 91.47 8.52 Gef. 91.48 8.50	(–0.75)–(–0.30) (m, 2H), 0.95–1.35 (m, 4H), 2.30–2.45 (m, 4H), 3.75 (s, 2H), 6.60–6.94 (AA'BB', 8H)
2	75 64–65	C ₁₉ H ₂₂ (250.4)	250	Ber. 91.14 8.85 Gef. 91.11 8.95	0.05–0.2 (m, 4H), 1.05–1.45 (m, 4H), 2.3–2.5 (m, 4H), 3.83 (s, 2H), 6.64–6.96 (AA'BB', 8H)
3	88 76–77 (Lit. ⁴⁾ 77)				0.3–0.55 (m, 6H), 1.1–1.45 (m, 4H), 2.3–2.5 (m, 4H), 3.82 (s, 2H), 6.80–7.10 (AA'BB', 8H)
b) Dithiaparacyclophane					
4	20 179–180	C ₁₈ H ₂₀ S ₂ (300.5)	300	Ber. 71.95 6.71 21.34 Gef. 71.75 6.56 21.31	0.4–0.85 (m, 2H), 1.5–1.75 (m, 4H), 3.50 (s, 4H), 3.85 (s, 2H), 6.9–7.2 (AA'BB', 8H)
5	32 161	C ₁₉ H ₂₂ S ₂ (314.5)	314	Ber. 72.56 7.05 20.38 Gef. 72.33 7.18 20.20	0.65–0.9 (m, 4H), 1.55–1.8 (m, 4H), 3.60 (s, 4H), 3.85 (s, 2H), 6.9–7.2 (AA'BB', 8H)
6	55 129–130	C ₂₀ H ₂₄ S ₂ (328.5)	328	Ber. 73.12 7.36 19.51 Gef. 73.33 7.37 19.77	0.3–0.5 (m, 6H), 1.9–2.15 (m, 4H), 3.61 (s, 4H), 3.83 (s, 2H), 7.05–7.25 (AA'BB', 8H)
c) Disulfone					
7	82 290 (Zers.)	C ₁₈ H ₂₀ O ₄ S ₂ (364.5)	364	Ber. 59.32 5.53 17.59 Gef. 59.28 5.63 17.50	1.12 (q, 2H), 2.37 (t, 4H), J = 7 Hz, 3.92 (s, 2H), 4.10 (s, 4H), 7.05–7.25 (AA'BB', 8H)
8	83 299–300 (Zers.)	C ₁₉ H ₂₂ O ₄ S ₂ (378.5)	378	Ber. 60.29 5.86 16.94 Gef. 60.26 5.93 17.12	1.3–2.0 (m, 8H), 3.95 (s, 2H), 4.17 (s, 4H), 7.1–7.3 (AA'BB', 8H)
9	79 281–283 (Zers.)	C ₂₀ H ₂₄ O ₄ S ₂ (392.5)	392	Ber. 61.19 6.16 16.34 Gef. 60.95 6.22 16.45	0–1 (m, 6H), 2.5–2.75 (m, 4H), 3.90 (s, 2H), 4.17 (s, 4H), 7.1–7.4 (AA'BB', 8H)

Darstellung der [1.n]Paracyclophane 1–3: Jeweils 300 mg der Disulfone **7**, **8** bzw. **9** wurden in einer Pyrolyseapparatur (integrierter Pyrolyse- und Verdampfungssofen mit automatischer Temperaturregelung) bei 0.01 Torr und einer Temperatur der Reaktionszone von 580°C pyrolysiert, indem die Temperatur der Verdampfungszone von 200 auf 350°C mit 5°/min gesteigert wurde. Das erhaltene ölige Produkt reinigte man durch präp. Schichtchromatographie (Fertigplatten Merck Kieselgel 60 F₂₅₄, Schichtdicke 2 mm, Toluol) und kristallisierte aus n-Pentan um (Daten s. Tab.).

[65/78]