

Transannulare Wechselwirkungen bei [3.3]Phanen, III¹⁾

[3.3]Paracyclophan, neue Synthesen, Sessel- und Wannen-Konformation

Matthias W. Haenel^{*, *)} und Alexander Flatow

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 22. März 1978

[3.3]Paracyclophan (1) wurde über 2,13-Dithia[4.4]paracyclophan (2) durch Gasphasen-Pyrolyse des aus 2 erhaltenen Disulfons 3 synthetisiert. Reaktion von Dehydrobenzol mit 2 ergab durch Stevens-Umlagerung *trans*- und *cis*-2,11-Bis(phenylthio)[3.3]paracyclophan (4 und 5); durch Oxidation zu den Sulfoxiden 6 und 7 und Pyrolyse wurden die [3.3]Paracyclophanadiene (12/13) erhalten, die bei katalytischer Hydrierung 1 ergaben. Große Substituenten in den 2,11-Positionen der Brücken stabilisieren die beiden Konformere von 1, laut ¹H-NMR-Spektren liegt das *trans*-Isomere 4 in der Sessel-, das *cis*-Isomere 5 in der Wannen-Konformation vor.

Transannular Interactions in [3.3]Phanes, III¹⁾

[3.3]Paracyclophane, New Syntheses, Chair and Boat Conformation

[3.3]Paracyclophane (1) was synthesized *via* the 2,13-dithia[4.4]paracyclophane (2) by vapor phase pyrolysis of the disulfone 3 obtained from 2. Reaction of 2 with benzyne gave *trans*- and *cis*-2,11-bis(phenylthio)[3.3]paracyclophane (4 and 5) by Stevens rearrangement. Oxidation to the sulfoxides 6 and 7 and pyrolysis yielded the [3.3]paracyclophanadienes (12/13) giving 1 on catalytic hydrogenation. Large substituents in the 2,11-positions of the bridges stabilize the two conformers of 1, based on ¹H-NMR spectra the *trans*-isomer 4 has the chair, the *cis*-isomer 5 the boat conformation.

Die Wechselwirkung zwischen den π -Elektronen parallel orientierter aromatischer Moleküle kann bei elektronischer Anregung zur Bildung von Excimeren und Exciplexen führen²⁾ und ist die Ursache der Assoziation zu Charge-Transfer-Komplexen zwischen elektronenreichen und elektronenarmen π -Systemen³⁾. Als Modellverbindungen für diese Wechselwirkungen wurden zahlreiche [2.2]Phane mit übereinanderliegenden und unterschiedlich orientierten Aromaten-Einheiten untersucht⁴⁾. Durch die beiden $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -Brücken werden die Aromaten zwar in einer starren Anordnung mit definierter Orientierung gehalten, jedoch führt die starke Ringspannung der [2.2]Phane zu einer beträchtlichen Deformation der Aromaten-Einheiten, deren Einfluß auf die spektroskopischen Eigenschaften die Interpretation der transannularen Wechselwirkungseffekte erschwert. Als die besseren Modellverbindungen sind daher die [3.3]Phane anzusehen,

^{*)} Neue Adresse: Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr.

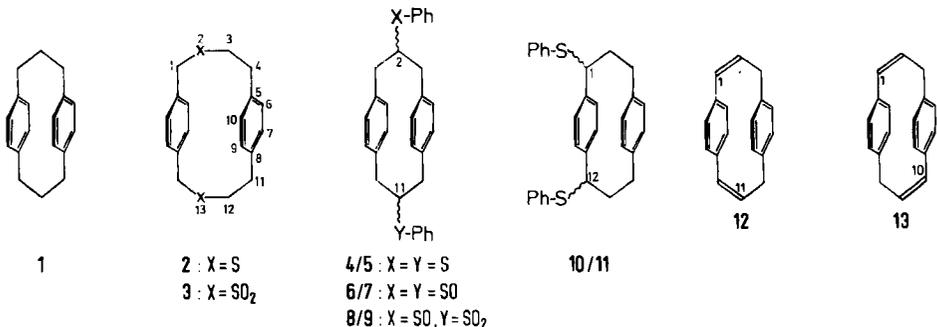
da die Verlängerung der Methylene-Brücken die Deformationen der Aromaten-Ebenen stark verringert, andererseits der transannulare Abstand von 314 bis 331 pm⁵⁾ eine beträchtliche Überlappung und Wechselwirkung der π -Elektronen zuläßt. Als Nachteil muß allerdings eine weniger starre Fixierung der Aromaten-Einheiten aufgrund der konformativen Beweglichkeit der $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -Brücken (siehe unten) in Kauf genommen werden.

[3.3]Phane, insbesondere mit unterschiedlicher Substitution in beiden Ringen oder mit verschiedenen Aromaten-Einheiten, wie sie in Modellen für CT-Komplexe und Exciplexe vorliegen müssen, waren bisher nur schwierig zugänglich. Die erste Synthese ergab [3.3]Paracyclophan (1) ausgehend von 1,3-Diphenylpropan mit nur 0.1% Gesamtausbeute⁶⁾. Ausgehend von [2.2]-Paracyclophan wurde 1 durch Ringerweiterungsreaktionen^{7,8)} mit 7–19% Ausbeute dargestellt. Wir berichten hier über zwei neue 1-Synthesen, von denen die Sulfon-Pyrolyse inzwischen zur Darstellung diastereomerer Donor-Akzeptor-[3.3]paracyclophane^{9,10)} und [3.3](2,6)Naphthalinophane¹¹⁾ angewendet wurde. Nach unserer ersten Mitteilung⁹⁾ berichteten unabhängig von uns zwei weitere Gruppen über die 1-Synthese durch Sulfon-Pyrolyse^{11,12)}. Zwei weitere kürzlich erschienene Synthesen führten zu 1 mit sehr geringen Ausbeuten¹³⁾ bzw. lassen sich nicht allgemein auf [3.3]Phan-Systeme übertragen¹⁴⁾.

Synthesen

Zur Darstellung von [2.2]Phanen hat sich die Gasphasen-Pyrolyse cyclischer Disulfone, deren Sulfongruppen beidseitig benzylich gebunden sind, als sehr weitgehend anwendbare und effektive Methode bewährt¹⁵⁾. Die Beobachtung von Vögtle und Grütze, daß die pyrolytische Schwefeldioxid-Eliminierung in der Gasphase auch bei nur einseitiger benzylicher Aktivierung mit guten Ausbeuten verläuft¹⁶⁾, veranlaßte uns, die Darstellung von [3.3]Phanen über die entsprechenden Dithia[4.4]phane zu versuchen.

Die Cyclisierung von 1,4-Bis(mercaptomethyl)benzol und 1,4-Bis(2-bromethyl)benzol durch Zutropfen einer äquimolaren Mischung in Dioxan zu einer siedenden Lösung von Kaliumhydroxid in 90proz. Ethanol ergab mit 25–30proz. Ausbeute 2,13-Dithia[4.4]paracyclophan (2). Aus Ethanol kristallisiert 2 entweder als farblose Blättchen vom Schmp. 184–185°C oder als Nadeln vom Schmp. 182–183°C. Oxidation mit 30proz. Wasserstoffperoxid in Eisessig lieferte das Disulfon 3 (95% Ausbeute, kein Schmelzen bis 400°C). Die Gasphasen-Pyrolyse bei 520°C/0.1 Torr^{15b)} ergab mit bis zu 75% Ausbeute [3.3]-Paracyclophan (1). Die Bestrahlung von 2 in Trimethylphosphit (450-W-Hg-Hochdrucklampe, Quarz, 5 h)¹⁷⁾ sowie des Disulfons 3 in Benzol (Hg-Niederdrucklampe, Quarz, 6 h) ergab nur Spuren von 1¹⁸⁾.



Neben der Gasphasen-Pyrolyse von Disulfonen und Photolyse von Disulfiden in Trialkylphosphit¹⁷⁾ wurde zur Synthese von [2.2]Phanen die S-analoge *Stevens-Umlagerung*¹⁹⁾ und die *Wittig-Umlagerung* von Thioethern²⁰⁾ angewendet. Eine Variante benutzt die nucleophile Addition von Thioethern an Dehydrobenzol zur Auslösung der *Stevens-Umlagerung*^{21–23)} und konnte mit guten Ausbeuten zur [2.2]Phan-Synthese angewendet werden²⁴⁾.

Die Reaktion von **2** mit in situ erzeugtem Dehydrobenzol – Anthranilsäure in 1,2-Dichlorethan wurde zur siedenden Lösung von **2** und Isoamylnitrit in 1,2-Dichlorethan getropft²⁴⁾ – ergab mit 29% Ausbeute eine laut ¹H-NMR-Spektren (siehe unten) Mischung im Verhältnis 3:2 der beiden *trans-cis*-isomeren 2,11-Bis(phenylthio)[3.3]paracyclophane **4/5**. Das Massenspektrum (70 eV) enthielt das Molekül-Ion $m/e = 452$ (Basispeak). Die ¹H-NMR-Spektren (90 MHz und 360 MHz, CDCl₃) des dünnstschichtchromatographisch nicht trennbaren Isomerengemisches konnten nicht eindeutig interpretiert werden, anhand der spektroskopischen Daten der reinen Isomeren **4** und **5** (siehe unten) ließen sich jedoch die 1,12-substituierten Isomeren **10/11** eindeutig ausschließen. Oxidation der **4/5**-Mischung mit *m*-Chlorperbenzoesäure bei -10°C in Methylenechlorid lieferte nahezu quantitativ die isomeren Sulfoxide **6/7**. Säulenchromatographie über Silicagel mit Chloroform/Essigester (19:1) ergab neben 6% überoxidierter, d. h. eine Sulfongruppe enthaltender Verbindungen **8/9** (Schmp. 234–236°C, spektroskopische Daten siehe Versuchsteil) mit 29% Isomeres **6** vom Schmp. 249–250°C und nach Mischfraktionen **6/7** mit 26% Isomeres **7** vom Schmp. 195–196°C. Wie bei Sulfoxiden häufig, findet man in den Massenspektren beider Isomere keine Molekül-Ionen²⁵⁾, sondern nur die nach Abspaltung von zwei Sauerstoffatomen gebildeten Fragmente $m/e = 452$ (6: ber. für C₃₀H₂₈S₂ 452.1631, gef. 452.1653; 7: gef. 452.1653) sowie die Fragmente nach Abspaltung von ein bzw. zwei Phenylsulfensäure C₆H₅SOH $m/e = 342, 233$ und 232. Die IR-Spektren (KBr) enthalten starke Sulfoxid-Banden bei 1050 cm⁻¹. Aufgrund der Chiralität der beiden Sulfoxid-Gruppen sind die ¹H-NMR-Spektren (CDCl₃) auch bei 360 MHz sehr komplex und nicht einfach interpretierbar. Nach Reduktion konnte anhand der spektroskopischen Daten von **4** und **5** (siehe unten) dem Isomeren **6** (Schmp. 249 bis 250°C) die *trans*-Anordnung der Substituenten in 2,11-Stellung und dem Isomeren **7** (Schmp. 195–196°C) die *cis*-Struktur zugeordnet werden.

Das Gemisch der Sulfoxide **6/7** wurde in einer Apparatur, wie wir sie für die Gasphasen-Pyrolyse von Sulfonen benutzen^{15b)}, bei 320°C und 0.1 Torr pyrolysiert. Man erhielt mit 72% Ausbeute ein Gemisch (ca. 1:1) der [3.3]Paracyclophandiene **12/13**. Phenylsulfensäure²⁶⁾ konnte auch durch 3stdg. Erhitzen einer Lösung von **6/7** in Toluol auf 160°C eliminiert werden, man erhielt **12/13** mit 61% Ausbeute. Das Gemisch **12/13** (Schmp. 124–125°C) ließ sich dünnstschicht- und säulenchromatographisch nicht trennen²⁷⁾. Die Interpretation der ¹H-NMR-Spektren wurde dadurch erleichtert, daß Dien **12** aus dem Disulfon **3** durch *Ramberg-Bäcklund*-Reaktion mit Kaliumhydroxid/*tert*-Butylalkohol/Tetrachlorkohlenstoff²⁸⁾ mit allerdings nur 2% Ausbeute erhalten werden konnte. Für **12** findet man für die unterschiedlichen Benzol-Ringe Absorptionen (80 MHz, CDCl₃) bei $\delta = 6.50$ (s; 4H) und 6.37 (s; 4H) für die Allyl-Brücken ein ABX₂-System mit $\delta_A = 6.78$ (2H), $\delta_B = 5.84$ (2H), $\delta_X = 3.56$ (4H), $J_{AB} = 12.0$ Hz, $J_{AX} = 2.4$ Hz und $J_{BX} = 4.4$ Hz. Aus dem ¹H-NMR-Spektrum (80 MHz, CDCl₃) des **12/13**-Gemischs entnimmt man für die Ring-Protonen von **13** ein AA'BB'-System, ausgewertet als AB-System mit $\delta_A = 6.52$,

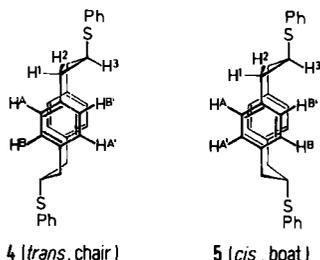
$\delta_B = 6.36$ und $J_{AB} = 8.0$ Hz; das ABX_2 -System der Brücken stimmt mit dem von **12** bis auf einen kleinen Unterschied in δ_X überein, so daß man anstelle des Dubletts von Dublett in **12** für die Methylen-Protonen der **12/13**-Mischung ein Multiplett mit 6 Linien um $\delta = 3.55$ beobachtet. Katalytische Hydrierung der Diene **12/13** mit Palladium/Aktivkohle in Methanol ergab mit 73% Ausbeute **1**, identisch mit der pyrolytisch aus **3** erhaltenen Probe.

Aus Dithia[4.4]phanen wie **2** lassen sich [3.3]Phane durch Gasphasen-Pyrolyse von Disulfonen oder durch Stevens-Umlagerung bei Reaktion mit Dehydrobenzol synthetisieren. Die Ringverengung in den beiden Brücken erfolgt in beiden Reaktionen schrittweise über [4.3]Phane, so daß sich beide Synthesewege grundsätzlich zur Darstellung von [3.3]Phanen mit unterschiedlich substituierten bzw. verschiedenen Aromaten-Einheiten eignen²⁹⁾. Im Falle der Sulfon-Pyrolyse wurde dies durch die Synthesen eines Donor-Akzeptor-[3.3]paracyclophans⁹⁾ und von [3]Naphthalino[3]paracyclophanen¹²⁾ gezeigt.

trans- und *cis*-2,11-Bis(phenylthio)[3.3]paracyclophan **4** und **5**:

¹H-NMR-Spektren und Konformation

Um interpretierbare ¹H-NMR-Spektren zu erhalten, wurden die beiden Chiralitätszentren der Sulfoxid-Gruppen in **6** und **7** durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid/Titanatetrachlorid in Tetrahydrofuran³⁰⁾ entfernt: Reduktion von **6** ergab mit 92% Ausbeute Isomeres A (Schmp. 223–224°C) der beiden Sulfide **4/5**, aus **7** erhielt man Isomeres B (Schmp. 147–148°C, 93% Ausbeute). Beide Verbindungen zeigen sehr ähnliche Massenspektren mit Molekül-Ionen $m/e = 452$. Aufgrund der ¹H-NMR-Spektren (360 MHz, CDCl₃, Tab. 1) kann dem Isomeren A die Struktur **4** und dem Isomeren B die Struktur **5** mit *trans*- bzw. *cis*-Anordnung der 2,11-Substituenten zugeordnet werden.



Da aus sterischen Gründen die „äquatoriale“ Anordnung der großen Phenylthio-Substituenten energetisch günstiger ist, liegt **4** praktisch ausschließlich in der Sessel(chair)- und **5** in der Wannen-Konformation (boat) des [3.3]Paracyclophans vor. Dementsprechend findet man für die Ring-Protonen des Phan-Systems von **4** ein AA'BB'-System ($\delta_A = 6.70$, $\delta_B = 6.63$, $J_{AB} = 7.8$ Hz, $J_{A'B'} = 1.5$ Hz) mit der typischen *ortho*-Kopplungskonstanten $J = 7.8$ Hz, während **5** (AA'BB' mit $\delta_A = 6.73$, $\delta_B = 6.63$, $J_{AB} < 1$ Hz, $J_{A'B'} \approx 1.5$ Hz) für die Ring-Protonen zwei verbreiterte Singulets aufgrund der nur kleinen *meta*- und *para*-Kopplungen aufweist. Für die Brücken findet man ABC-Systeme für H¹, H² und H³ (**4**: $\delta_A = 2.56$, $\delta_B = 3.34$, $\delta_C = 3.90$; **5**: $\delta_A = 2.57$, $\delta_B = 3.32$, $\delta_C = 3.79$, siehe Tab. 1). Die vicinalen Kopplungskonstanten $J_{13} = 11.9$ Hz und $J_{23} = 2.8$ Hz entsprechen Torsionswinkeln um 180 bzw. 60° und beweisen damit die „äquatoriale“

Anordnung der Phenylthio-Substituenten. Aufgrund des Unterschieds der chemischen Verschiebung von H^3 in **4** ($\delta_C = 3.90$) und **5** ($\delta_C = 3.79$) kann das bei der *Stevens*-Umlagerung von **2** erhaltene **4/5**-Gemisch zu 3:2 bestimmt werden. Die Äquivalenz der Ring-Protonen der [3.3]Phan-Systeme sowie die Analyse der Brücken-Protonen schließt eindeutig ein Isomergemisch **10/11** mit 1,12-Substitution aus. Tab. 1 enthält ferner die 1H -NMR-Daten der Phenylthio-Gruppen. Die IR-Spektren (KBr) sind etwas unterschiedlich: Während **4** bei 1480 cm^{-1} eine starke und bei 1440 cm^{-1} eine Bande mittlerer Intensität aufweist, zeigt **5** bei 1475 und 1440 cm^{-1} Banden umgekehrter Intensitätsverteilung. Zudem ist das Spektrum von **4** linienreicher als das von **5**, die Banden bei 1285 , 1000 , 855 , 830 , 715 und 515 cm^{-1} können zur Identifizierung von **4** herangezogen werden. Aus der Zuordnung von **4** und **5** folgt auch die Struktur der Sulfoxide **6** und **7**. Wie **4** besitzt auch das *trans*-Isomere **6** den höheren Schmelzpunkt.

Tab. 1. Chemische Verschiebung (δ) und Kopplungskonstanten (Hz) von **4** und **5** (360 MHz, $CDCl_3$, $25^\circ C$)

	H^A	H^B	J_{AB}	$J_{AB'}$	H^1	H^2	H^3	J_{12}	J_{13}	J_{23}
4	6.70	6.63	7.8	1.5	2.56	3.34	3.90	14.2	11.9	2.8
5	6.73	6.63	< 1	≈ 1.5	2.57	3.32	3.79	14.2	11.9	2.8

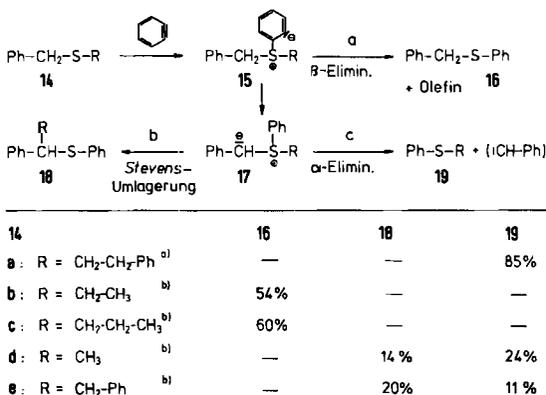
	H_o	H_m	H_p	J_{om}	J_{op}	J_{mp}	(-S-C ₆ H ₅)
4	7.57	7.37	7.28	8.4	1.3	7.5	
5	7.57	7.38	7.29	8.4	1.3	7.5	

Aus der Temperaturabhängigkeit der 1H -NMR-Spektren (100 MHz) von **1** und partiell deuteriertem **1** bestimmten *Anet* und *Brown* ein 2:1-Verhältnis der Wannens- und Sessel-Konformation in Lösung und fanden eine Energiebarriere zwischen den beiden $1'$ -Konformationen von etwa 49.0 kJ/mol (11.7 kcal/mol)³¹. Der Wannenskonformation wurde die größere Differenz der chemischen Verschiebung $\Delta\nu_{AB}$ zugeordnet; dies entspricht völlig den 1H -NMR-Daten (360 MHz) von **4** mit $\Delta\nu_{AB} = 25.6\text{ Hz}$ und **5** mit $\Delta\nu_{AB} = 34.5\text{ Hz}$. Nach der Röntgenstrukturanalyse kristallisiert **1** ausschließlich in der Sessel-Konformation⁵. Geeignete *cis*- und *trans*-2,11-disubstituierte [3.3]Paracyclophane eröffnen die Möglichkeit, Wannens- und Sessel-Konformation von **1** sowohl in Lösung als auch im Festkörper getrennt voneinander zu untersuchen.

Zur Reaktion von Dehydrobenzol mit benzyliischen Thioethern

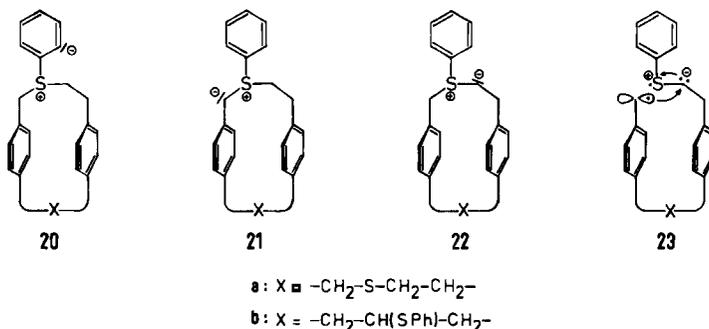
Benzylphenethylsulfid (**14a**) wurde analog zum cyclischen Disulfid **2** mit Anthranilsäure und Isoamylnitrit in 1,2-Dichlorethan umgesetzt. Die Modellreaktion des zu **2** offenkettigen Analogons sollte zur Klärung der Frage beitragen, welche der beiden Isomerenpaare, **4/5** oder **10/11**, bei der *Stevens*-Umlagerung von **2** erhalten wurden. Denn im Gegensatz zu den cyclischen Verbindungen sollten die beiden Produkte der zwei möglichen *Stevens*-Umlagerungen, α -phenylthio-substituiertes 1,3-Diphenylpropan (**18a**) oder die β -substituierte Verbindung, leicht an ihren 1H -NMR-Spektren zu unterscheiden sein. Überraschend erhielten wir jedoch Phenethylphenylsulfid (**19a**, 85% Ausbeute) und 6% Diphenylsulfid.

Bei der Reaktion von benzylichen Thioethern mit Dehydrobenzol findet man drei mögliche Reaktionswege (Schema 1)^{21, 22}: Das durch Addition des Thioethers an Dehydrobenzol gebildete Betain **15** zerfällt unter *Hofmann*-Eliminierung in Benzylphenylsulfid und ein Olefin (Weg a). Wie die Beispiele **14b** und **14c** zeigen, ist dies die dominierende Reaktion, wenn ein β -ständiges Wasserstoffatom vorhanden ist²². Nach Wanderung eines benzylichen Protons geht Ylid **17** entweder eine *Stevens*-Umlagerung ein (Weg b) oder zerfällt unter α -Eliminierung und bildet Thioether **19** und ein Carben (Weg c). Beispiele **14d** und **14e** zeigen, daß bei Fehlen eines β -Wasserstoffatoms Reaktionswege b und c nebeneinander ablaufen²². Sofern ein Einfluß der Darstellungsmethode für Dehydrobenzol (*o*-Fluorbrombenzol und Magnesium in Tetrahydrofuran bzw. Anthranilsäure und Isoamylnitrit in siedendem 1,2-Dichlorethan) auf den Reaktionsverlauf auszuschießen ist, könnte man den Befund, daß bei **14a** keine β -Eliminierung (Weg a) beobachtet wird, mit einer sterischen Abschirmung des β -Wasserstoffatoms durch die große β -ständige Phenyl-Gruppe erklären. Für die Bevorzugung der α -Eliminierung zu **19a** (Weg c) gegenüber der *Stevens*-Umlagerung (Weg b) haben wir anhand des vorliegenden experimentellen Materials keine Erklärung.



Schema 1. Reaktionen benzylicher Thioether mit Dehydrobenzol, in situ dargestellt a) aus Anthranilsäure und Isoamylnitrit in siedendem 1,2-Dichlorethan (diese Arbeit), b) aus *o*-Fluorbrombenzol und Magnesium in Tetrahydrofuran²²⁾

Im Falle des cyclischen Disulfids **2** ist die β -Eliminierung (Weg a) durch die sterische Anordnung in den Cyclen **20a** und **20b** zusätzlich erschwert und wird daher nicht beobachtet. Im Gegensatz zu den benzylichen Yliden **17** der offenkettigen Verbindungen **14** kann im Ylid **21** des [4,4]- bzw. [4,3]Paracyclophan-Systems das Carbanion nicht durch den benachbarten Benzol-Ring benzylich stabilisiert werden, da die p-Orbitale des Benzols und das Carbanion-Orbital nahezu senkrecht zueinander angeordnet sind. In den Phan-Systemen ist daher Ylid **21** gegenüber **22** energetisch nicht bevorzugt. Andererseits begünstigt die Anordnung der Benzol-Ringe in dem Phan-Gerüst die Spaltung der Benzyl-Schwefel-Bindung, da das entstehende Benzylradikal in **23** aufgrund der nahezu parallelen Orientierung der Benzyl-Schwefel-Bindung mit den Benzol-Orbitalen schon während der Bindungsspaltung stabilisiert wird³²⁾. Die Destabilisierung des



Carbanionen in **21** und die größere Umlagerungstendenz der Benzyl- gegenüber der Phenethyl-Gruppe aufgrund der besonderen Geometrie in dem Phan-Gerüst würde bei Annahme eines Gleichgewichts zwischen **21** und **22** die ausschließliche Bildung von **4/5** bei der Reaktion von Dehydrobenzol mit **2** erklären. Den gleichen Einfluß des Phan-Gerüsts auf die *Stevens*-Umlagerung findet man bei den Dithia[3.3]phanen, die durch Anthranilsäure und Isoamylnitrit in 1,2-Dichlorethan mit 58 bis 76% Ausbeute eine doppelseitige Umlagerung zum hochgespannten [2.2]Phan-System eingehen²⁴⁾; dagegen wird aus Dibenzylsulfid (**14e**) durch Umsetzen mit *o*-Fluorbrombenzol/Magnesium das Umlagerungsprodukt **18e** nur mit 20% Ausbeute neben 11% **19e**, dem Produkt der α -Eliminierung, erhalten²²⁾.

Herrn Professor Dr. H. A. Staab, Abteilung Organische Chemie, Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, danken wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit. Für die ¹H-NMR-Spektren bei 360 MHz danken wir Herrn Professor Dr. J. Dabrowski und Herrn D. Griebel, Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Tottoli-Schmelzpunktbestimmungsapparat der Firma Büchi; alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert. — IR-Spektren: Beckman-Spektrometer IR 4240, KBr-Preßlinge. — ¹H-NMR-Spektren: Varian A 60 und EM 360, Bruker HX 90, WP 80 und HX 360 (TMS interner Standard). — Massenspektren: Varian-MAT CH 4 und SM 1 A, Du Pont CEC 21-110 B.

2,13-Dithia[4.4]paracyclophan (2): Eine Mischung von 7.30 g (25 mmol) 1,4-Bis(2-bromethyl)benzol³³⁾ und 4.25 g (25 mmol) 1,4-Bis(mercaptomethyl)benzol in 11 Dioxan wurde in einer Verdünnungsapparatur nach *Vögtle*³⁴⁾ während 24–36 h zu einer siedenden Lösung von 11.2 g (0.2 mol) Kaliumhydroxid in 21 90proz. Ethanol getropft. Nach Neutralisation mit Essigsäure wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit Chloroform 2 h heiß extrahiert und der Extrakt über Silicagel mit Cyclohexan/Toluol (2:1) chromatographiert. Umkristallisieren aus Ethanol ergab 1.90–2.25 g (25–30%) farblose Blättchen vom Schmp. 184–185°C oder Nadeln vom Schmp. 182–183°C.

¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): Beide Kristallarten zeigten identische Spektren: $\delta = 6.80$ (s; 8H), 3.38 (s; 4H), 2.88 und 2.60 (mc, AA'BB'; 4H). — MS (70 eV): $m/e = 300$ (36%, M⁺), 208 (7), 196 (14), 150 (18), 149 (28), 135 (11), 117 (21), 104 (100).

C₁₈H₂₀S₂ (300.5) Ber. C 71.94 H 6.70 S 21.34

Blättchen: Gef. C 71.71 H 6.82 S 21.53

Nadeln: Gef. C 71.81 H 6.88 S 21.40 Molmasse 300 (M⁺, massenspektrometr.)

2,13-Dithia[4.4]paracyclophan-*S,S,S,S'*-tetraoxid (3): 1.50 g (5 mmol) **2** in 250 ml Eisessig wurden mit 10 ml 30proz. Wasserstoffperoxid **3d** bei Raumtemp. gerührt. Abfiltrieren des farblosen Niederschlags und Waschen mit Ether ergaben 1.73 g (95%) **3** als farbloses Pulver (kein Schmelzen bis 400°C).

IR (KBr): 1305, 1110 cm^{-1} (SO_2). – MS (70 eV): $m/e = 364$ (3%, M^+), 300 (4, – SO_2), 236 (20, – 2 SO_2), 104 (100).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}_2$ (364.5) Ber. C 59.32 H 5.53 S 17.59

Gef. C 59.46 H 5.57 S 17.54 Molmasse 364 (M^+ , massenspektrometr.)

[3.3]Paracyclophan (**1**): In einer Pyrolyseapparatur mit zwei Heizzonen^{15b)} wurden 840 mg **3** (2.3 mmol) in zwei Portionen bei 0.1 Torr verdampft, indem die Temperatur der Verdampfungszone innerhalb von 30 min von 250 auf 350°C gesteigert wurde; hinter der auf 520°C geheizten Pyrolysezone schied sich an dem auf –30°C gekühlten Finger ein farbloses Pyrolysat ab. Chromatographie über Silicagel mit Cyclohexan und Umkristallisieren aus Methanol ergaben 406 mg (75%) **1**, farblose Kristalle vom Schmp. 104°C (Lit.⁷⁾ 105–105.5°C).

trans/cis-2,11-Bis(phenylthio)[3.3]paracyclophan (**4/5**): Zu einer unter Stickstoff siedenden Lösung von 600 mg (2 mmol) **2** und 2.5 g (21.4 mmol) Isoamylnitrit in 100 ml 1,2-Dichlorethan wurden innerhalb von 3 h 685 mg (5 mmol) Anthranilsäure in 100 ml 1,2-Dichlorethan getropft. Abdestillieren des Lösungsmittels und Chromatographie des braunen Rückstands über Silicagel mit Cyclohexan/Toluol (2:1) und Umkristallisieren aus Petrolether (100–140°C) ergaben 261 mg (29%) eines 3:2-Gemisches aus **4** und **5**, farblose Blättchen vom Schmp. 190–206°C.

$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{S}_2$ (452.7) Ber. C 79.60 H 6.23 S 14.16

Gef. C 79.45 H 6.21 S 13.97 Molmasse 452 (M^+ , massenspektrometr.)

trans/cis-2,11-Bis(phenylthio)[3.3]paracyclophan-*S,S'*-dioxid (**6/7**): 400 mg (0.885 mmol) **4/5**-Gemisch wurden in 30 ml Methylenchlorid bei –10°C mit 370 mg 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure (1.8 mmol) gerührt. Nach 15 min wurde die Methylenchlorid-Phase mehrmals mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung extrahiert. Abdestillieren des Methylenchlorids ergab 420 mg (quantitativ) eines farblosen Pulvers. Chromatographie über 80 g Silicagel (mesh < 230) mit Chloroform/Essigester (19:1) ergab 25 mg (6%) überoxidierte Verbindungen **8/9**, 120 mg (29%) **6** und nach **6/7**-Gemischen (etwa 140 mg) 110 mg (26%) **7**.

trans-2,11-Bis(phenylthio)[3.3]paracyclophan-*S,S'*-dioxid (**6**): Nach Umkristallisieren aus Chloroform/Ethanol farblose Kristalle vom Schmp. 249–250°C. – MS (70 eV): $m/e = 452$ (4%, $\text{M}^+ - 2\text{O}$), 342 (18%, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{SOH}$), 233 (100), 232 (88, $\text{M}^+ - 2\text{C}_6\text{H}_5\text{SOH}$). – ¹H-NMR (360 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.72 - 7.57$ (m; 10H), 6.67–6.55 (m; 8H), 3.60–2.33 (m; 10H).

$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{S}_2\text{O}_2$ (484.7) Ber. C 74.35 H 5.82 S 13.23 Gef. C 74.19 H 5.75 S 13.26

cis-2,11-Bis(phenylthio)[3.3]paracyclophan-*S,S'*-dioxid (**7**): Bei dem Umkristallisieren aus Ethanol fällt **7** zunächst als Öl aus, das dann erstarrt: Schmp. 195–196°C. Zutreffende Analysenwerte konnten nicht erhalten werden. – MS (70 eV): $m/e = 452$ (4%), 342 (17), 233 (100), 232 (91). – ¹H-NMR (360 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.72 - 7.57$ (m; 10H), 6.68–6.55 (m; 8H), 3.56–2.32 (m; 10H).

2,11-Bis(phenylthio)[3.3]paracyclophan-*S,S,S'*-trioxid (**8/9**): Nach dem Umkristallisieren aus Chloroform/Ethanol farblose Kristalle vom Schmp. 234–236°C. – MS (70 eV): $m/e = 484$ (2%, $\text{M}^+ - \text{O}$), 374 (90%, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{SOH}$), 342 (3%, 484 – $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{H}$), 233 (95), 232 (100). – IR (KBr): 1310 und 1145, 1135 (SO_2); 1045 cm^{-1} (SO). – ¹H-NMR (360 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.02 - 7.57$ (m; 10H), 6.69–6.55 (m; 8H), 3.60–2.30 (m; 10H).

$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{S}_2\text{O}_3$ (500.7) Ber. C 71.97 H 5.64 S 12.81

Gef. C 72.07 H 5.74 S 12.99

$\text{M}^+ - \text{O}$ (hochaufgel.) Ber. 484.1531, Gef. 484.1488

trans-2,11-Bis(phenylthio)[3.3]paracyclophan (4): Zu 70 mg (0.145 mmol) **6** und 500 mg Lithiumaluminiumhydrid in 25 ml Tetrahydrofuran wurde unter Rühren 1 ml Titan-tetrachlorid gegeben. Nach der stark exothermen Reaktion wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt, anschließend mit Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert und mit Chloroform extrahiert. Abddestillieren des Chloroforms und Chromatographie des Rückstands über eine 10-cm-Schicht Aluminiumoxid mit Toluol ergaben 60 mg **4** (92%). Aus Petrolether (100–140 °C) kamen farblose Blättchen vom Schmp. 223–224 °C.

MS (70 eV): $m/e = 452$ (100%, M^+), 344 (8), 343 (9%, $-C_6H_5S$), 342 (8), 239 (28), 227 (37), 174 (11), 135 (83), 130 (38), 117 (42). M^+ (hochaufgel.): Ber. 452.1632, Gef. 452.1639.

cis-2,11-Bis(phenylthio)[3.3]paracyclophan (5): Reduktion von 45 mg (0.1 mmol) **7** mit Lithiumaluminiumhydrid/Titan-tetrachlorid in Tetrahydrofuran analog **6** ergab 39 mg (93%) **5**. Aus Ethanol farblose Blättchen vom Schmp. 147–148 °C.

MS (70 eV): $m/e = 452$ (83%, M^+), 344 (33), 343 (12), 342 (17), 239 (30), 227 (40), 174 (12), 135 (100), 130 (60), 117 (61). M^+ (hochaufgel.): Ber. 452.1632, gef. 452.1639.

$C_{30}H_{28}S_2$ (452.7) Ber. C 79.60 H 6.23 S 14.16

4: Gef. C 79.61 H 6.12 S 13.90

5: Gef. C 79.57 H 6.31 S 13.90

[3.3]Paracyclophan-1,11-dien und -1,10-dien (12/13): 250 mg (0.52 mmol) des Gemisches der Sulfoxide **6/7** wurden in der beschriebenen Apparatur für die Gasphasen-Pyrolyse^{15b)} bei 320 °C und 0.1 Torr pyrolysiert (Verdampfungstemp. von 200 auf 300 °C innerhalb von 30 min ansteigend). Chromatographie des am Kühlfinger abgeschiedenen Pyrolysats über Silicagel mit Cyclohexan und Sublimation (ca. 100 °C bei 15 Torr) ergaben 86 mg (72%) eines Gemisches (ca. 1:1) der Diene **12** und **13**, farblose Kristalle vom Schmp. 124–125 °C.

Alternativ wurden 230 mg (0.46 mmol) **6/7** in 50 ml Toluol im Bombenrohr 3 h auf 160 °C erhitzt. Nach Chromatographie über Silicagel mit Cyclohexan und Umkristallisieren aus Methanol erhielt man 67 mg (61%) **12/13** vom Schmp. 124–125 °C.

MS (70 eV): $m/e = 232$ (M^+ , 100%), 191 (35), 165 (13), 154 (20), 128 (33), 117 (35), 115 (53). – IR (KBr): 1630, 1605 (C=C); 690 cm^{-1} (=C–H oop).

$C_{18}H_{16}$ (232.3) Ber. C 93.06 H 6.94

Gef. C 92.78 H 7.08 Molmasse 232 (massenspektrometr.)

[3.3]Paracyclophan-1,11-dien (12): Zur Suspension von 600 mg (1.65 mmol) Disulfon **3** in 40 ml Tetrachlorkohlenstoff/*tert*-Butylalkohol (1:1) wurden bei Raumtemp. unter Stickstoff 4.0 g gepulvertes Kaliumhydroxid gegeben. Nach 60 min Rühren wurde mit wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung verdünnt und mit Methylenechlorid extrahiert. Filtrieren des Rückstandes über Silicagel mit Cyclohexan und Sublimation (ca. 100 °C bei 15 Torr) lieferte 7 mg (2%) **12** (Schmp. 94–96 °C)³⁵⁾.

$C_{18}H_{16}$ Ber. 232.1252, Gef. 232.1256 (M^+ , massenspektrometr.)

Benzylphenethylsulfid (14a) und Phenethylphenylsulfid (19a): Zu einer Natriumethanolat-Lösung, hergestellt durch Lösen von 4.80 g (0.2 mol) Natrium in 120 ml Ethanol, wurden 24.8 g (0.2 mol) Benzylmercaptan bzw. 22.0 g (0.2 mol) Thiophenol getropft. Unter Rühren wurde zu diesen Mercaptid-Lösungen innerhalb von 1 h je 37.0 g (0.2 mol) Phenethylbromid in 100 ml Ethanol getropft und die Reaktionsmischung anschließend 30 min unter Rückfluß gerührt. Hydrolyse, Extraktion mit Toluol und Destillation ergaben die Thioether: 36.0 g (79%) **14a**, Sdp. 129–132 °C/0.1 Torr (Lit.³⁶⁾ 142–143 °C/0.2 Torr); ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): $\delta = 7.27$ – 7.07 (m; 10H), 3.62 (s; 2H), 2.65 (mc, A₂B₂; 4H).

32.7 g (76%) **19a**, Sdp. 120–121 °C/0.1 Torr (Lit.³⁷⁾ 188–189 °C/15 Torr); ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): $\delta = 7.37$ – 7.05 (m; 10H), 2.97 (mc, A₂B₂; 4H).

Reaktion von Benzylphenethylsulfid (14a) mit Dehydrobenzol: Zu 2.28 g (10 mmol) 14a und 11.7 g (0.1 mol) Isoamylnitrit in 100 ml 1,2-Dichlorethan wurde innerhalb von 3 h eine Lösung von 2.05 g (15 mmol) Anthranilsäure in 100 ml 1,2-Dichlorethan getropft. Abdestillieren des Lösungsmittels und Chromatographie des Rückstandes über Silicagel mit Cyclohexan ergaben 110 mg (6%) Diphenylsulfid [$C_{12}H_{10}S$, ber. 186.0503, gef. 186.0497 (massenspektrometr.); 1H -NMR (60 MHz, CCl_4): $\delta = 7.18$ (mc), identisch mit authentischer Probe] und 1.82 g (85%) Phenethylphenylsulfid (19a) als farblose Flüssigkeit, 1H -NMR-spektroskopisch identisch mit der unabhängig hergestellten Probe. Präp. GC (3 m \times 7 mm, 20% Apiezon auf Chromosorb A, 220°C) ergab analysenreines 19a.

MS (70 eV): $m/e = 214$ (72%, M^+), 123 (100).

$C_{14}H_{14}S$ (214.3) Ber. C 78.46 H 6.58 S 14.96

Gef. C 78.28 H 6.65 S 15.24 Molmasse 214 (M^+ , massenspektrometr.)

Literatur

- ¹⁾ II. Mitteil.: N. E. Blank und M. W. Haenel, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1425.
- ²⁾ M. Gordon und W. R. Ware (Herausg.), *The Exciplex*, Academic Press, London-New York 1975.
- ³⁾ R. Foster, *Organic Charge Transfer Complexes*, Academic Press, London-New York 1969; R. Foster (Herausg.), *Molecular-Complexes*, Vol. 1 und 2, Elek Science, London 1973, und 1974; R. Foster (Herausg.), *Molecular Association*, Vol. 1, Academic Press, London-New York 1975.
- ⁴⁾ Vgl. u. a. D. Schweitzer, J. P. Colpa, J. Behnke, K. H. Hausser, M. Haenel und H. A. Staab, *Chem. Phys.* **11**, 373 (1975); D. Schweitzer, K. H. Hausser, R. G. H. Kirrstetter und H. A. Staab, *Z. Naturforsch., Teil A* **31**, 1189 (1976); D. Schweitzer, K. H. Hausser und M. W. Haenel, *Chem. Phys.* **29**, 181 (1978); M. W. Haenel, *Chem. Ber.* **111**, 1789 (1978); D. Schweitzer, K. H. Hausser, V. Taglieber und H. A. Staab, *Chem. Phys.* **14**, 183 (1976); H. A. Staab und W. Rebafka, *Chem. Ber.* **110**, 3333 (1977); H. A. Staab und V. Taglieber, ebenda **110**, 3366 (1977), und weitere dort zitierte Arbeiten.
- ⁵⁾ P. Gantzel und K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr.* **18**, 958 (1965).
- ⁶⁾ D. J. Cram, N. L. Allinger und H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 6132 (1954).
- ⁷⁾ D. J. Cram und R. C. Helgeson, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3515 (1966); vgl. a. M. Sheehan und D. J. Cram, ebenda **91**, 3544 (1969).
- ⁸⁾ E. Hedaya und L. M. Kyle, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3667 (1966); *J. Org. Chem.* **32**, 197 (1967).
- ⁹⁾ Vorläufige Mitteil.: M. W. Haenel, A. Flatow, V. Taglieber und H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1733.
- ¹⁰⁾ H. A. Staab und C. P. Herz, *Angew. Chem.* **89**, 839 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 799 (1977).
- ¹¹⁾ D. T. Longone, S. H. Küseföglu und J. A. Gladysz, *J. Org. Chem.* **42**, 2787 (1977).
- ¹²⁾ T. Otsubo, M. Kitasawa und S. Misumi, *Chem. Lett.* **1977**, 977.
- ¹³⁾ T. Symmyozo, K. Kumagae, T. Inazu und T. Yoshino, *Chem. Lett.* **1977**, 43.
- ¹⁴⁾ T. Tsuji, Y. Hienuki und S. Nishida, *Chem. Lett.* **1977**, 1015.
- ¹⁵⁾ ^{15a)} Vgl. z. B. M. Haenel und H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3585. — ^{15b)} H. A. Staab und M. Haenel, *Chem. Ber.* **106**, 2190 (1973). — ^{15c)} M. W. Haenel, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3121. — ^{15d)} ebenda **1977**, 4191. — ^{15e)} Übersichten über die allgemeine Anwendbarkeit der Gasphasen-Pyrolyse cyclischer Sulfone: J. Grütze und F. Vögtle, *Chem. Ber.* **110**, 1978 (1977); A. Ruland und H. A. Staab, *Chem. Ber.* **111**, 2997 (1978).
- ¹⁶⁾ F. Vögtle und J. Grütze, *Angew. Chem.* **87**, 543 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 559 (1975).
- ¹⁷⁾ J. Bruhin und W. Jenny, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1215; V. Boekelheide, I. D. Reingold und M. Tuttle, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 406.
- ¹⁸⁾ Im Gegensatz hierzu erhielten Otsubo, Kitasawa und Misumi¹²⁾ **1** mit 20–24% Ausb. durch Bestrahlen von **2** in Triethylphosphit (Hg-Hochdrucklampe, 7 d; Hg-Niederdrucklampe, 15 h).
- ¹⁹⁾ Siehe z. B. R. H. Mitchell und V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3510 (1970); M. Haenel und H. A. Staab, *Chem. Ber.* **106**, 2203 (1973).
- ²⁰⁾ R. H. Mitchell, T. Otsubo und V. Boekelheide, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 219; P. J. Jessup und J. A. Reiss, *Aust. J. Chem.* **30**, 893 (1977).
- ²¹⁾ V. Franzen, H.-I. Joschek und C. Mertz, *Liebigs Ann. Chem.* **654**, 82 (1962).

- ²²⁾ H. Hellmann und D. Eberle, *Liebigs Ann. Chem.* **662**, 188 (1963).
- ²³⁾ G. M. Blackburn, W. D. Ollis, J. D. Plackett, C. Smith und I. O. Sutherland, *Chem. Commun.* **1968**, 186; G. M. Blackburn, W. D. Ollis, C. Smith und I. O. Sutherland, ebenda **1969**, 99; G. M. Blackburn und W. D. Ollis, ebenda **1968**, 1261; J. E. Baldwin und R. E. Hackler, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3646 (1969); L. Brandsma, S. Hoff und H. D. Verkrujse, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **92**, 272 (1973).
- ²⁴⁾ T. Otsubo und V. Boekelheide, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3881; *J. Org. Chem.* **42**, 1085 (1977).
- ²⁵⁾ Vgl. hierzu I. D. Entwistle, R. A. W. Johnstone und B. J. Millard, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 302.
- ²⁶⁾ F. A. Davis, S. G. Yocklovich und G. S. Baker, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 97.
- ²⁷⁾ Das Dien-Gemisch **12/13** wurde von Hedayat und Kyle⁸⁾ durch Ringerweiterungsreaktionen von [2.2]Paracyclophan erhalten, allerdings sind keine physikalischen und spektroskopischen Daten angegeben.
- ²⁸⁾ C. Y. Meyers, A. M. Malte und W. S. Matthews, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 7510 (1969); C. Y. Meyers, W. S. Matthews, G. J. McCollum und J. C. Branca, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1105; H. J. Bestmann und W. Schaper, ebenda **1975**, 3511.
- ²⁹⁾ Vgl. hierzu die Diskussion in Lit.^{15b,d)}
- ³⁰⁾ J. Drabowicz und M. Mikolajczyk, *Synthesis* **1976**, 527.
- ³¹⁾ F. A. L. Anet und M. A. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2389 (1969).
- ³²⁾ Zum Mechanismus der Stevens-Umlagerung siehe: U. Schöllkopf, J. Schossig und G. Ostermann, *Liebigs Ann. Chem.* **737**, 158 (1970); H. Iwamura, M. Iwamura, T. Nishida, M. Yoshida und J. Nakayama, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 63; J. E. Baldwin, W. F. Erickson, R. E. Hackler und R. M. Scott, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 576.
- ³³⁾ P. Ruggli und W. Theilheimer, *Helv. Chim. Acta* **24**, 899 (1941).
- ³⁴⁾ F. Vögtle, *Chem. Ind. (London)* **1972**, 346.
- ³⁵⁾ **12** war nicht völlig rein erhältlich.
- ³⁶⁾ H. Boehme und L. Tils, *Chem. Ber.* **97**, 179 (1964); vgl. a. R. Brown, W. E. Jones und A. R. Pinder, *J. Chem. Soc.* **1951**, 3315.
- ³⁷⁾ J. v. Braun und K. Weissbach, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **62**, 2416 (1929); vgl. a. F. Aschworth und G. N. Burkhardt, *J. Chem. Soc.* **1928**, 1791.

[124/78]