

Elektron-Donor-Acceptor-Verbindungen, XIX<sup>1)</sup>

## Intramolekulare Chinhydrone der [3.3]Metacyclophan-Reihe: *syn*- und *anti*-6,9,15,18-Tetramethoxy[3.3]metacyclophane als Vorstufen

Heinz A. Staab\*, Claus P. Herz und Annelie Döhling

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

Eingegangen am 2. April 1979

Mit dem Ziel der Synthese von Chinhydronen der [3.3]Metacyclophan-Reihe (z. B. **1** und **2**) wurden die stereoisomeren 7,10,17,20-Tetramethoxy-2,13-dithia[4.4]metacyclophane (**5/6**) über die Vorstufen **8–12** synthetisiert. Aus den durch Oxidation von **5/6** erhaltenen Disulfonen entstanden durch Gasphasen-Vakuum-Pyrolyse (570°C/10<sup>-4</sup> Torr) zwei stereoisomere 6,9,15,18-Tetramethoxy[3.3]metacyclophane, deren Zuordnung zur *syn*-Konstitution **3** und *anti*-Konstitution **4** aufgrund der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren getroffen wurde. Wie Versuche zur thermischen Isomerisierung zeigen, ist die konformative Stabilität von **3/4** wie auch von **5/6** bemerkenswert groß. — Als Nebenprodukte der Cyclisierung von **11** und **12** bzw. der Sulfon-Pyrolyse wurden die Verbindungen **13–16** isoliert.

### Electron Donor-Acceptor Compounds, XIX<sup>1)</sup>

#### Intramolecular Quinhydrone of the [3.3]Metacyclophane Series: *syn*- and *anti*-6,9,15,18-Tetramethoxy[3.3]metacyclophanes as Precursors

In the context of the synthesis of [3.3]metacyclophane quinhydrone (e. g. **1** and **2**) the stereoisomeric 7,10,17,20-tetramethoxy-2,13-dithia[4.4]metacyclophanes (**5/6**) were synthesized via **8–12**. From the disulfones, prepared by oxidation of **5/6**, by vacuum gas-phase pyrolysis (570°C/10<sup>-4</sup> Torr) two stereoisomeric 6,9,15,18-tetramethoxy[3.3]metacyclophanes were obtained the assignment of which to the *syn*-constitution **3** and the *anti*-constitution **4** has been made on the basis of <sup>1</sup>H NMR spectra. As experiments on thermal isomerisation show the conformational stability of **3/4** as well as **5/6** is remarkably high. — As side-products of the cyclisation of **11** and **12**, and of the sulfone pyrolysis, resp., the compounds **13–16** were isolated.

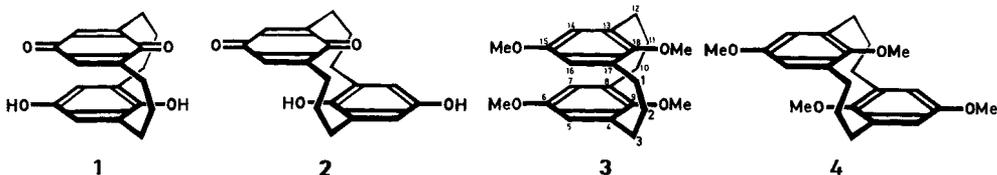
Durch Fixierung der Donor-Acceptor-Anordnung im Paracyclophan-System konnten bei intramolekularen Chinhydronen Orientierungs- und Abstands-Abhängigkeiten der Charge-Transfer(CT)-Absorptionen bestimmt werden<sup>2)</sup>. Aus dem Vergleich der Chinhydrone mit *syn*- und *anti*-[3.3]Metacyclophan-Struktur (**1** bzw. **2**) sollte entsprechend der Effekt einer Parallelverschiebung von Donor zu Acceptor zu ermitteln sein: Während das *syn*-[3.3]Metacyclophan-Chinhydrone (**1**) in seiner Donor-Acceptor-Anordnung den

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1980

0009–2940/80/0101–0233 \$ 02.50/0

pseudogeminalen Paracyclophan-Chinhydronen sehr nahekommt, sind nach Molekülmodellen beim *anti*-[3.3]Metacyclophan-Chinhydron (**2**) Donor und Acceptor etwa um den Sechsring-Durchmesser entlang ihrer O...O-Achsen parallel gegeneinander verschoben. Diese Anordnung verdient besonderes Interesse, weil sie bezüglich Parallelverschiebung und interplanarem Abstand angenähert der Anordnung entspricht, die *p*-Benzochinon und Hydrochinon im Kristallgitter der Molekülverbindung Chinhydron zueinander einnehmen<sup>3)</sup>.

In dem Syntheseweg für **1** und **2** kam – entsprechend den früher durchgeführten Synthesen von intramolekularen Chinhydronen<sup>1,2,4)</sup> – den 6,9,15,18-Tetramethoxy-[3.3]metacyclophanen **3** und **4** eine zentrale Stellung zu. Wichtige Probleme waren hier die Konformationsverhältnisse des [3.3]Metacyclophan-Systems und die damit zusammenhängende Frage, ob überhaupt **3** und **4** – und ganz entsprechend auch **1** und **2** – als stabile Stereoisomerenpaare erhalten werden könnten.



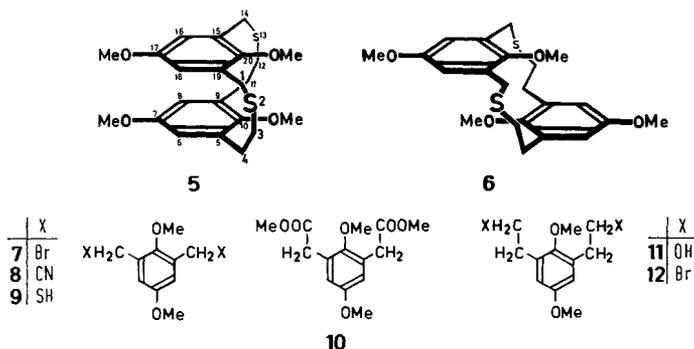
Metacyclophane der [2.2]-Reihe sind seit langem als *anti*-Formen mit starrer Treppenstufen-Struktur bekannt<sup>5)</sup>. Sie haben bezüglich der Umwandlung einer *anti*-Form in die andere – durch Ringinversion oder einen über eine *syn*-Form verlaufenden Umklappprozeß – nach <sup>1</sup>H-NMR-Messungen und Racemisierungsversuchen an geeignet substituierten Verbindungen eine hohe konformative Stabilität ( $\Delta G^\ddagger > 30$  kcal/mol)<sup>6)</sup>. Auch *syn*-[2.2]Metacyclophane mit beträchtlicher Stabilität konnten neuerdings dargestellt werden<sup>7)</sup>. Dagegen liegen bisher keine Ergebnisse über die Konformationsverhältnisse bei carbocyclischen [3.3]Metacyclophanen vor, von denen erst kürzlich als erster Vertreter die unsubstituierte Stammverbindung in sehr schlechten Ausbeuten dargestellt werden konnte<sup>8)</sup>. Aufgrund von Untersuchungen an 2,11-Dithia[3.3]metacyclophanen<sup>9)</sup> konnte aber für carbocyclische [3.3]Metacyclophane, die wie **3/4** an C-9 und C-18 größere Substituenten tragen, die Existenz isolierbarer *syn*- und *anti*-Formen erwartet werden.

Wir berichten hier über Synthese und Eigenschaften der 6,9,15,18-Tetramethoxy[3.3]-metacyclophane (**3** und **4**), während der weitere Syntheseweg zu den Chinhydronen der [3.3]Metacyclophan-Reihe und Untersuchungen über Struktur und spektroskopische Eigenschaften dieser Verbindungen in der nachstehenden Arbeit<sup>10)</sup> beschrieben werden.

### 7,10,17,20-Tetramethoxy-2,13-dithia[4.4]metacyclophane (**5** und **6**)

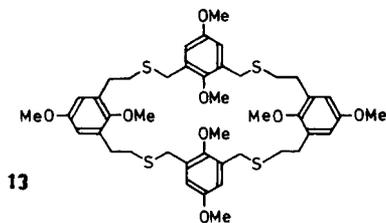
Die [3.3]Metacyclophane **3** und **4** sollten über die entsprechend substituierten 7,10,17,20-Tetramethoxy-2,13-dithia[4.4]metacyclophane (**5** und **6**) zugänglich sein. Deren Synthese ging aus von 1,3-Bis(brommethyl)-2,5-dimethoxybenzol (**7**)<sup>11)</sup>, das mit Natriumcyanid in Dimethylsulfoxid 2,5-Dimethoxy-1,3-benzoldiacetonitril (**8**) ergab (92% Ausb.). Umsetzung von **8** mit Methanol/Chlorwasserstoff führte zu 2,5-Dimethoxy-1,3-benzoldiessigsäure-dimethylester (**10**) (96%), der mit Lithiumaluminiumhydrid zu 2,5-Dimethoxy-

1,3-benzoldiethanol (**11**) (96%) reduziert wurde. Umsetzung von **11** zum Tosylat (94%) und dessen Reaktion mit Lithiumbromid in Aceton (62% Ausb.) ergab 1,3-Bis(2-bromethyl)-2,5-dimethoxybenzol (**12**) als eine der beiden Cyclisierungs-komponenten für die Darstellung von **5/6**. Als zweite Komponente erhielt man aus **7** das Benzoldimethanthiol **9** (Thioharnstoff-Methode, 98%).



Zur Cyclisierung unter Anwendung des Verdünnungsprinzips wurden Lösungen von **12** (etwa 10 mmol in 250 ml Toluol) und **9** (etwa 10 mmol als Dinatriummercaptid in 250 ml Ethanol) gleichzeitig innerhalb von 10 h zu einer siedenden Ethanol/*tert*-Butylalkohol-Mischung getropft. Durch Chromatographie und Kristallisation ließen sich zwei isomere Cyclisierungsprodukte rein erhalten: A (26% Ausb., Schmp. 109–112°C) und B (19% Ausb., Schmp. 155–156°C). Die sehr ähnlichen Massenspektren von A und B ( $M^+ m/e = 420$ ) sind mit der Struktur **5/6** vereinbar. Auch die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren unterscheiden sich nur wenig [A:  $\delta = 1.85\text{--}3.1$  (m, 8 H), 3.22/3.58 (AB, 4 H,  $J_{AB} = 15.5$  Hz), 3.40 (s, 3 H), 3.49 (s, 3 H), 3.61 (s, 3 H), 3.65 (s, 3 H), 6.28 (s, 2 H), 6.47 (s, 2 H); B:  $\delta = 2.0\text{--}3.25$  (m, 8 H), 3.37/3.64 (AB, 4 H,  $J_{AB} = 15$  Hz), 3.29 (s, 3 H), 3.37 (s, 3 H), 3.63 (s, 3 H), 3.75 (s, 3 H), 6.44 (s, 2 H), 6.70 (s, 2 H), in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ]. Aufgrund dieser Daten ist eine eindeutige Zuordnung von A und B zu **5** bzw. **6**, die für den weiteren Syntheseweg unerheblich ist, nicht möglich, zumal Anisotropieeffekte für die *syn*- und *anti*-Formen wegen der beträchtlichen Flexibilität der vieratomigen Brücken schwer vorauszusagen sind. In Hochtemperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von A und B (gemessen bis 145°C in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ) beobachtet man keine Veränderungen: die scharfen AB-Systeme der benzylichen  $\text{CH}_2\text{S}$ -Gruppen bleiben erhalten; Absorptionen des jeweils anderen Isomeren treten nicht auf. Diese offenbar ersten Untersuchungen zur Konformation eines [4.4]Metacyclophan-Systems beweisen also eine beträchtliche konformative Stabilität. Sie ist zwar bei **5/6** sicher eine Folge der Substitution an C-10 und C-20; doch erscheint sie auch unter Berücksichtigung der Wirkungsradien dieser Substituenten an Hand von Kalottenmodellen überraschend groß.

Wurde die Cyclisierung von **9** und **12** bei geringerer Verdünnung und mit größerer Zutropfgeschwindigkeit vorgenommen, so entstand neben **5** und **6** eine weitere Verbindung (Schmp. 179–181°C; bis zu 15% Ausb.). Massenspektrum ( $M^+ m/e = 840$ ) und  $^1\text{H-NMR}$ -Daten [ $\delta = 2.5\text{--}3.0$  (m, 16 H), 3.51 (s, 8 H), 3.66 (s, 6 H), 3.69 (s, 6 H), 3.72 (s, 12 H), 6.51 (s, 4 H), 6.85 (s, 4 H), in  $\text{CDCl}_3$ ] stimmen mit der Konstitution des Octamethoxy-tetrathia[4.4.4.4]metacyclophans **13** überein.



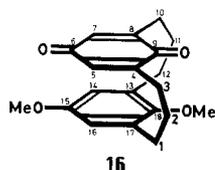
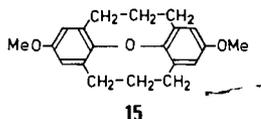
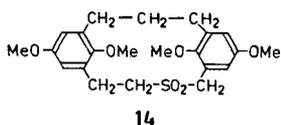
Oxidation von A und B (**5** bzw. **6**) mit Wasserstoffperoxid in Eisessig ergab die entsprechenden 7,10,17,20-Tetramethoxy-2,13-dithia[4.4]metacyclophan-2,2,13,13-tetraoxide. Obwohl sich die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der isomeren Disulfone (Daten s. exp. Teil) stärker unterscheiden als die von A und B, ist auch hier eine Zuordnung zur *syn*- bzw. *anti*-Reihe bisher nicht zweifelsfrei möglich.

### *syn*- und *anti*-6,9,15,18-Tetramethoxy[3.3]metacyclophane (**3** und **4**)

Nach Gasphasen-Vakuum-Pyrolyse<sup>12)</sup> der von **5/6** abgeleiteten Disulfone (570°C/10<sup>-4</sup> Torr) erhielt man durch chromatographische Auftrennung die beiden stereoisomeren 6,9,15,18-Tetramethoxy[3.3]metacyclophane **3** (Schmp. 115–116.5°C, 26% Ausb.) und **4** (Schmp. 89.5°C, 21% Ausb.). Die getroffene Zuordnung zur *syn*- bzw. *anti*-Konstitution ist hier aufgrund der  $^1\text{H-NMR}$ -Absorptionen eindeutig möglich [**3**:  $\delta = 1.6\text{--}3.4$  (m, 12 H), 3.46 (s, 6 H), 3.67 (s, 6 H), 6.12 (s, 4 H); **4**:  $\delta = 1.9\text{--}2.9$  (m, 12 H), 3.14 (s, 6 H), 3.78 (s, 6 H), 6.54 (s, 4 H), in  $\text{CDCl}_3$ ]. Charakteristisch ist für die *anti*-Verbindung **4** die Differenz von 0.64 ppm zwischen den  $\delta$ -Werten der äußeren und inneren Methoxy-Protonen, die vor allem davon herrührt, daß die inneren Methoxy-Gruppen im Abschirmungsbereich der benachbarten aromatischen Ringe liegen. Bei dem *syn*-Isomeren **3** befinden sich dagegen beide Paare der jeweils äquivalenten Methoxy-Gruppen in recht ähnlicher Umgebung in der Peripherie des Moleküls ( $\Delta\delta$ : 0.21 ppm); außerdem erfahren hier die aromatischen Protonen unter dem transanularen Anisotropie-Einfluß des gegenüberliegenden Rings eine Hochfeldverschiebung, wie sie – noch ausgeprägter – von den [2.2]Paracyclophanen bekannt ist. Für **3** und **4** ließ sich auch bei vielstündigem Erhitzen (z. B. 25 h auf 190°C in Decalin) keine Isomerisierung nachweisen. Da auf dem angegebenen Wege erstmals carbocyclische [3.3]Metacyclophane mit sehr befriedigenden Ausbeuten und in einer Synthese mit breitem Anwendungsbereich zugänglich wurden, besteht jetzt die Möglichkeit, die konformative Beweglichkeit dieses Systems in Abhängigkeit von der Raumerfüllung der Substituenten an C-9 und C-18 genauer zu bestimmen und mit den Ergebnissen für die Schwefel-Analoga<sup>9)</sup> zu vergleichen.

Als Nebenprodukte der Gasphasen-Vakuum-Pyrolyse der Disulfone von **5/6** wurden zwei Verbindungen mit Schmp. 139–140°C (5% Ausb.) und 167°C (4%) erhalten, denen aufgrund von Analyse, Molmasse und spektroskopischen Daten die Konstitution des Monosulfons **14** zukommt; nach den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (s. exp. Teil) handelt es sich auch hier um ein *syn-anti*-Isomerenpaar, von dem der erstgenannte Verbindung die *anti*-Konstitution zukommt. Weitere Nebenprodukte der Sulfonpyrolyse, die isoliert und identifiziert werden konnten, sind die Verbindung **15** (2.5% Ausb.) sowie in 4% Ausbeute *syn*-15,18-Dimethoxy[3]((2,6)-*p*-benzochinonof[3]metacyclophan (**16**), über dessen Darstellung auf anderem Wege zusammen mit einer ausführlichen Diskussion

seiner Molekülstruktur und seiner spektroskopischen Eigenschaften in der nachstehenden Arbeit <sup>10)</sup> berichtet wird.



Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt/Main, sowie der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen, für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

**2,5-Dimethoxy-1,3-benzoldiacetonitril (8):** Zu einer Suspension von 45 g (0,92 mol) Natriumcyanid in 700 ml Dimethylsulfoxid gab man unter Rühren bei 55°C (Innentemp.) innerhalb 1 h 110 g (0,38 mol) 1,3-Bis(bromomethyl)-2,5-dimethoxybenzol (7) <sup>11)</sup>. Nach kurzem Erwärmen auf 85°C goß man in 7 l Wasser, saugte den Niederschlag ab und trocknete i. Vak.: 67,4 g (92%), Schmp. 83–85°C; aus Methanol Schmp. 85,5–86,5°C.

$C_{12}H_{12}N_2O_2$  (216,2) Ber. C 66,65 H 5,59 N 12,96 Gef. C 66,85 H 5,81 N 13,07

**2,5-Dimethoxy-1,3-benzoldiessigsäure-dimethylester (10):** 26,8 g (0,12 mol) **8** löste man unter Rühren in 700 ml mit Chlorwasserstoff gesättigtem Methanol, erhitzte 4 h unter weiterem Einleiten von Chlorwasserstoff zum Sieden und goß dann die abgekühlte Reaktionslösung langsam in 1,5 l Wasser. Extraktion mit Chloroform, mehrfaches Waschen des Extrakts mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser, Trocknen über Natriumsulfat und Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. ergab einen Rückstand, der aus Toluol/Ethanol (4:1) über eine kurze Kieselgel-Säule filtriert wurde. Das nach Abdampfen i. Vak. erhaltene Öl kristallisierte nach Zusatz von Methanol: 32,5 g (96%), Schmp. 34–36°C; aus Ethanol Schmp. 36–36,5°C.

$C_{14}H_{18}O_6$  (282,3) Ber. C 59,56 H 6,43 Gef. C 59,31 H 6,60

**2,5-Dimethoxy-1,3-benzoldiethanol (11):** Reduktion von 118 g (0,42 mol) **10** mit 24 g (0,42 mol) Lithiumaluminiumhydrid in 800 ml Tetrahydrofuran in üblicher Weise ergab nach Destillation bei 145–150°C/0,005 Torr 92 g (96%) **11**.

$C_{12}H_{18}O_4$  (226,3) Ber. C 63,70 H 8,02 Gef. C 63,81 H 8,30

**1,3-Bis(2-bromomethyl)-2,5-dimethoxybenzol (12):** Zu 40 g (175 mmol) **11** in 700 ml Pyridin gab man bei 0°C 97 g (500 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid, ließ 24 h bei 5°C stehen und goß dann auf 1,5 kg Eis. Extraktion mit Ether, Waschen des Extrakts mit verdünnter Salzsäure und Wasser, Trocknen über Kaliumcarbonat und Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. ergab nach Filtrieren der Lösung des Rückstands in Toluol/Ethanol (20:1) über eine Kieselgel-Säule 88 g (94%) des Tosylats, das ohne weitere Reinigung mit 37 g (350 mmol) Lithiumbromid in 500 ml Aceton 2 h unter Rühren zum Sieden erhitzt wurde. Nach Filtrieren und Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. chromatographierte man den Rückstand aus Toluol an Kieselgel: 41,8 g (62%, bezogen auf **11**), Schmp. 73–75°C, aus Ethanol Schmp. 78–79°C. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3,0–3,7 (m, 8 H), 3,70 (s, 3 H), 3,75 (s, 3 H), 6,65 (s, 2 H).

$C_{12}H_{16}Br_2O_2$  (352,1) Ber. C 40,94 H 4,58 Br 45,39 Gef. C 40,80 H 4,58 Br 45,11

**2,5-Dimethoxy-1,3-benzoldimethanthiol (9):** Die Lösung von 50 g (171 mmol) 1,3-Bis(bromomethyl)-2,5-dimethoxybenzol (7) und 31 g (410 mmol) Thioharnstoff in 490 ml Ethanol wurde

unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach 12 h Stehenlassen bei 20°C dampfte man das Lösungsmittel i. Vak. ab und erhitzte den Rückstand nach Zusatz einer Lösung von 24.5 g Kaliumhydroxid in 410 ml Wasser unter Stickstoff 3 h unter Rückfluß. Ansäuern mit Salzsäure fällte **9** aus, das getrocknet und aus Ethanol umkristallisiert wurde: 34 g (96%), Schmp. 41–42°C. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.90 (t, 2 H), 3.75 (d, 4 H), 3.81 (d, 6 H), 6.81 (s, 2 H).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (230.3) Ber. C 52.14 H 6.13 S 27.84 Gef. C 52.30 H 6.36 S 27.77

7,10,17,20-Tetramethoxy-2,13-dithia[4.4]metacyclophan (**5** und **6**): Eine unter Stickstoff bereitete Lösung von 2.33 g (10.1 mmol) **9** und 0.82 g (20.5 mmol) Natriumhydroxid in 250 ml Ethanol und eine Lösung von 3.10 g (8.8 mmol) **12** in 250 ml Toluol tropfte man in einer Verdünnungsapparatur<sup>13)</sup> synchron innerhalb von 10 h unter Durchleiten von Stickstoff zu einer siedenden Mischung von 1250 ml *tert*-Butylalkohol und 1250 ml Ethanol. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. erhielt man durch Chromatographie aus Petrolether (40–80°C)/Aceton (9:1) an Kieselgel die beiden Isomeren A und B (Zuordnung zu **5** bzw. **6** ungeklärt, s. oben).

A (größerer R<sub>F</sub>-Wert): 0.95 g (26%), farblose Kristalle (aus Methanol/Aceton), Schmp. 109 bis 112°C. — B: 0.70 g (19%), aus Methanol/Ethanol (1:1) farblose Nadeln, Schmp. 155–156°C.

C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (420.6) Ber. C 62.83 H 6.71 S 15.24

A: Gef. C 62.70 H 6.66 S 15.49 Molmasse 420 (M<sup>+</sup>, MS)

B: Gef. C 62.84 H 6.79 S 15.47 Molmasse 420 (M<sup>+</sup>, MS)

Cyclisierung von **9** und **12** zum Octamethoxy-tetrathia[4.4.4.4]metacyclophan (**13**): Unter sonst gleichen Bedingungen wie vorstehend wurden Lösungen von 11.5 g (50 mmol) **9** und 4.0 g (100 mmol) Natriumhydroxid in 500 ml Ethanol sowie von 17.6 g (50 mmol) **12** in 500 ml Benzol in eine Mischung von 600 ml Ethanol und 600 ml *tert*-Butylalkohol getropft. Bei der Aufarbeitung ließen sich neben A und B durch Chromatographie an Kieselgel aus Chloroform 2.1 g (10%) **13** vom Schmp. 179–181°C (aus Aceton/Chloroform) erhalten.

C<sub>44</sub>H<sub>56</sub>O<sub>8</sub>S<sub>4</sub> (841.2) Ber. C 62.83 H 6.71 S 15.24

Gef. C 62.96 H 6.74 S 15.28 Molmasse 840 (M<sup>+</sup>, MS)

#### Oxidation von **5** und **6** zu den entsprechenden Disulfonen

a) 1.7 g (4 mmol) Dithia[4.4]metacyclophan A in 100 ml Eisessig ließ man nach Zusatz von 5 ml 30proz. Wasserstoffperoxid unter Rühren 2 d bei Raumtemp. stehen. Verdünnen mit Wasser, Extraktion mit Dichlormethan, Behandeln des Extraktes mit Kaliumcarbonat, Trocknen über Magnesiumsulfat und Abdampfen des Dichlormethans i. Vak. ergab ein Öl, das auf Zusatz von Aceton kristallisierte: 1.56 g (80.5%) des Sulfons, nach Umkristallisation aus Aceton/Chloroform (5:1) farblose Kristalle, Schmp. 230–238°C (Zers.). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.5–4.6 (m, 12 H), 3.57 (s, 6 H), 3.70 (s, 3 H), 3.75 (s, 3 H), 6.48 (s, 2 H), 6.89 (s, 2 H).

C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> (484.4) Ber. C 54.54 H 5.83 S 13.23 Gef. C 54.49 H 5.98 S 13.28

b) Analog wurde aus 1.3 g (3.1 mmol) Dithia[4.4]metacyclophan B in 100 ml Eisessig mit 4 ml 30proz. Wasserstoffperoxid das entsprechende Sulfon erhalten: 1.0 g (67%) farblose Kristalle (aus Aceton/Methanol, 1:1), Zers. > 238°C. — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 2.5–4.4 (m, 12 H), 3.34 (s, 3 H), 3.36 (s, 3 H), 3.77 (s, 3 H), 3.83 (s, 3 H), 6.66 (s, 2 H), 7.26 (s, 2 H).

C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> (484.4) Ber. C 54.54 H 5.83 S 13.23 Gef. C 54.45 H 5.80 S 13.06

c) Zu einer Lösung von 2.8 g (6.66 mmol) des Dithia[4.4]metacyclophan-Isomergemischs **5/6** in 250 ml Dichlormethan gab man unter Rühren 5.6 g (32.4 mmol) 3-Chlorperoxybenzoesäure und ließ 3 h bei 20°C rühren. Nach Verdünnen mit 450 ml Dichlormethan schüttelte man mit verd. Natronlauge aus, trocknete mit Magnesiumsulfat und dampfte das Dichlormethan i. Vak. ab. Nach Versetzen des Rückstands mit Aceton erhielt man 3.0 g (93%) des Gemischs der stereo-

isomeren 5/6-Disulfone, die unmittelbar für den nachstehenden Pyrolyse-Versuch eingesetzt wurden.

*Vakuum-Gasphasen-Pyrolyse der 5/6-Disulfone:* In einer Pyrolyse-Apparatur nach Lit.<sup>12)</sup> wurden die aus dem Isomerengemisch 5/6 nach obiger Vorschrift erhaltenen Sulfone in vier Portionen von je 300–350 mg, insgesamt 1.3 g (2.7 mmol), bei 570°C und 10<sup>-4</sup> Torr pyrolysiert (Temp. der Verdampfungszone von 220 auf 300°C ansteigend). Die vereinigten Pyrolysate chromatographierte man an Kieselgel (0.05–0.2) mit Toluol/Aceton (20:1). Dabei erhielt man die nachstehenden Produkte in der Reihenfolge der Wanderungsgeschwindigkeiten, die den folgenden R<sub>F</sub>-Werten in der DC [Kieselgel 60/F 254-Fertigfolien, Toluol/Aceton (20:1)] entsprechen: 0.84 (15), 0.77 (4), 0.58 (3), 0.39 (16), 0.27 (*anti*-14) und 0.18 (*syn*-14).

*syn-6,9,15,18-Tetramethoxyf[3.3]metacyclophan (3):* 250 mg (26%); farblose Nadeln (aus Methanol), Schmp. 115–116°C.

*anti-6,9,15,18-Tetramethoxyf[3.3]metacyclophan (4):* 200 mg (21%); farblose Nadeln (aus Methanol), Schmp. 89.5°C.

C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub> (356.4) Ber. C 74.13 H 7.92

3: Gef. C 74.27 H 7.87 Molmasse 356 (M<sup>+</sup>, MS)

4: Gef. C 74.08 H 7.97 Molmasse 356 (M<sup>+</sup>, MS)

*anti-7,10,16,19-Tetramethoxy-2-thia[4.3]metacyclophan-2,2-dioxid (anti-14):* 56 mg (5%), farblose Würfel (aus Methanol), Schmp. 139–140°C. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz): 2.2–4.2 (m, 12H), 3.19 (s, 3H), 3.25 (s, 3H), 3.81 (s, 6H), 6.55 (d, J = 3.1 Hz, 1H), 6.68 (d, J = 3.1 Hz, 1H), 6.75 (d, J = 3.1 Hz, 1H), 7.00 (d, J = 3.1 Hz, 1H).

*syn-7,10,16,19-Tetramethoxy-2-thia[4.3]metacyclophan-2,2-dioxid (syn-14):* 45 mg (4%), farblose Blättchen (aus Methanol), Schmp. 167°C. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.9–4.5 (m, 12H), 3.52 (s, 6H), 3.63 (s, 3H), 3.69 (s, 3H), 6.21 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 6.36 (d, J = 2.5 Hz, 2H), 6.51 (d, J = 2.5 Hz, 1H).

C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>S (420.5) Ber. C 62.84 H 6.71 S 7.62

*anti:* Gef. C 63.06 H 6.97 S 7.85 Molmasse 420 (M<sup>+</sup>, MS)

*syn:* Gef. C 62.94 H 6.56 S 7.37 Molmasse 420 (M<sup>+</sup>, MS)

*9,18-Epoxy-6,15-dimethoxyf[3.3]metacyclophan (15):* 20 mg (2.4%), farblose Würfel (aus Ethanol), Schmp. 185–186°C. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.5–3.4 (m, 12H), 3.70 (s, 6H), 6.47 (s, 4H).

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> (310.4) Ber. C 77.39 H 7.14

Gef. C 77.25 H 7.24 Molmasse 310 (M<sup>+</sup>, MS)

*syn-15,18-Dimethoxyf[3](2,6)-p-benzochinono[3]metacyclophan (16):* 35 mg (4%) orangerote Prismen (aus Methanol), Schmp. 195–197°C, identisch mit dem durch partielle Demethylierung von 3 und nachfolgende Oxidation erhaltenen Produkt (s. Lit.<sup>10)</sup>).

## Literatur

- <sup>1)</sup> XVIII. Mitteil. (bisher „Orientierungsabhängigkeit von Charge-Transfer-Wechselwirkungen“): H. A. Staab und U. Zapf, *Angew. Chem.* **90**, 807 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 757 (1978).
- <sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> 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); H. A. Staab, C. P. Herz und H.-E. Henke, ebenda **110**, 3351 (1977). — <sup>2b)</sup> H. A. Staab und C. P. Herz, *Angew. Chem.* **89**, 839 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 799 (1977). — <sup>2c)</sup> H. A. Staab und V. Schwendemann, *Angew. Chem.* **90**, 805 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 756 (1978).

- <sup>3)</sup> T. Sakurai, *Acta Crystallogr.* **19**, 320 (1965); **B 24**, 403 (1968); vgl. auch H. Matsuda, K. Osaki und I. Nitta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **31**, 611 (1958).
- <sup>4)</sup> S. auch H. A. Staab, U. Zapf und A. Gurke, *Angew. Chem.* **89**, 841 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 801 (1977); R. Reimann und H. A. Staab, *Angew. Chem.* **90**, 385 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 374 (1978).
- <sup>5)</sup> C. J. Brown, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3278; vgl. auch A. W. Hanson, *Acta Crystallogr.* **15**, 956 (1962); M. Mathew, ebenda **B 24**, 530 (1968); Y. Kai, N. Yasuoka und N. Lasai, ebenda **B 33**, 754 (1977).
- <sup>6)</sup> H. W. Gschwend, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 8430 (1972); dort Hinweise auf frühere Arbeiten.
- <sup>7)</sup> D. Kamp und V. Boekelheide, *J. Org. Chem.* **43**, 3470 (1978); L. Schanne, Dissertation, Univ. Heidelberg 1978; H. A. Staab, L. Schanne und V. Taglieber, unveröffentlicht.
- <sup>8)</sup> T. Shinmyozu, T. Inazu und T. Yoshina, *Chem. Lett.* **1976**, 1405; T. Otsubo, M. Kitasawa und S. Misumi, ebenda **1977**, 977; s. auch M. F. Semmelhack, Y. Thebtaranoth und L. Keller, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 959 (1977).
- <sup>9)</sup> T. Sato, M. Wakabayashi, M. Kainosho und K. Hata, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4185; V. Boekelheide und J. L. Mondt, ebenda **1970**, 1203; T. Sato, M. Wakabayashi, K. Hata und M. Kainosho, *Tetrahedron* **27**, 2737 (1971); vgl. auch F. Vögtle und L. Schunder, *Chem. Ber.* **102**, 2677 (1969); F. Vögtle und P. Neumann, *Tetrahedron* **26**, 5299 (1970); F. Vögtle, W. Wieder und H. Förster, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 4361.
- <sup>10)</sup> H. A. Staab, C. P. Herz, A. Döhling und C. Krieger, *Chem. Ber.* **113**, 241 (1980), nachstehend.
- <sup>11)</sup> W. J. Moran, E. C. Schreiber, E. Engel, D. C. Behn und J. L. Yamins, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 127 (1952).
- <sup>12)</sup> M. Haenel und H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3885; H. A. Staab und M. Haenel, *Chem. Ber.* **106**, 2190 (1973); vgl. auch A. Ruland und H. A. Staab, ebenda **111**, 2997 (1978), dort weitere Literaturhinweise.
- <sup>13)</sup> F. Vögtle, *Chem. Ind. (London)* **1972**, 346.

[115/79]