

## Steuerung der Bildungsselektivität vielgliedriger Oligomerer durch Templat- und Caesium-Effekt

Fritz Vögtle\* und Fritz Ley

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

Eingegangen am 31. Januar 1983

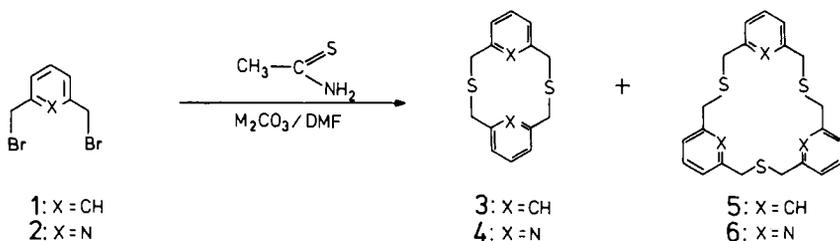
### Steering of the Selectivity of Formation of Many-membered Oligomers by Template and Cesium Effects

Cyclization of the bis(bromomethyl) compounds **1** and **2** with thioacetamide in the presence of carbonates  $M_2CO_3$  leads to mixtures of dimers (**3**, **4**) and trimers (**5**, **6**) in yields ranging from 40 to 60%. Increasing cation size in the added carbonate raises the amount of trimers **5**, **6** relative to the dimers **3**, **4**. In the pyridine series sodium carbonate leads to predominant formation of the trimer **6**, indicating a template effect. In the pyridine and the xylylene series the cesium effect leads to an approx. 40:60 ratio of dimer and trimer, which shows that a template effect seems not to be effective in this cesium assisted cyclization.

Obwohl bei Cyclisierungen häufig oligomere Ringe nachgewiesen oder isoliert wurden<sup>1)</sup>, ist über eine gezielte Steuerung der Ausbeuten an den verschiedenen möglichen Oligomeren wenig bekannt.

Während vor einigen Jahren als Produkte der Cyclisierung bifunktioneller Benzol- und Pyridinverbindungen wie **1** und **2** aus synthetischen und stereochemischen Gründen die [3.3]Phane **3**, **4** („Dimere“) erwünscht waren<sup>1b,c)</sup>, interessieren wir uns für die entsprechenden 18-gliedrigen Ringe (**5**, **6**), von denen die Pyridin-Verbindung **6** ein der [18]Krone-6 verwandter neutraler Komplexligand ist. In den meisten Fällen gab man sich mit dem zufällig als Hauptprodukt anfallenden Oligomeren zufrieden<sup>2)</sup>. Wir suchten daher nach Möglichkeiten, nach Wunsch Dimere oder Trimere gezielt und selektiv zu synthetisieren.

Hierzu benutzten wir das Donoratom-freie Edukt **1** sowie das donorfähige **2**, variierten die Verdünnungsverhältnisse bei der Umsetzung mit Thioacetamid<sup>3)</sup> und untersuchten den Kation-Templateneffekt<sup>1b)</sup> und den Einfluß von Caesium-Ionen<sup>4)</sup>.



Die experimentellen Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Bei der Verdünnungsprinzip-Cyclisierung<sup>1b)</sup> beider Bis(brommethyl)-Verbindungen **1** oder **2** mit Thioacetamid bei Gegenwart von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in DMF erhält man – mit 40 bis 60proz. Gesamtausbeute – ein Gemisch des jeweiligen Dimeren **3** oder **4** mit den Trimeren **5** oder **6**. Höhere Oligomere sind spurenweise massenspektrometrisch nachweisbar.

In der Xylylen-Reihe – ausgehend von **1** – findet man beim Übergang vom Carbonat mit kleinstem Kation ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) zu dem mit größtem ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ) eine fast kontinuierliche Abnahme der Dimeren-(**3**)Ausbeute zugunsten des Trimeren. Dies gilt auch für die von **2** ausgehende Pyridin-Reihe mit Ausnahme der Cyclisierung bei Gegenwart von Natriumcarbonat. In diesem Fall ist das Oligomerenverhältnis gerade umgekehrt wie in der Xylylen-Reihe: 26 : 74 anstelle von 66 : 34. Für diese Bildungsselektivität des Trimeren **6** kann man einen Schablonen-(Templat)Effekt<sup>5)</sup> verantwortlich machen unter der – wegen der Starrheit des sechszähligen 18-gliedrigen Rings und des Fehlens von Donor-Ethersauerstoffatomen – plausiblen Annahme, daß unter den Cyclisierungsbedingungen das gegenüber Kalium-Ionen nächst kleinere  $\text{Na}^\oplus$ -Ion auf den Übergangszustand der Cyclisierung oder das Produkt **6** am effektivsten als Donoratom-Schablone wirkt<sup>6)</sup>. Allerdings scheint auch das Kalium-Ion in der Pyridin-Reihe noch einen, wenn auch schwächeren, Templateffekt auszuüben, wie der – verglichen mit der Xylylen-Reihe (34% Trimeres) – höhere Trimerenanteil (48%) nahelegt.

Der Einsatz von Caesiumcarbonat als Base führt mit Trimeren-Ausbeuten von über 60% in beiden Verbindungsreihen zu einem Anstieg der Trimeren-Selektivität. Hier macht sich der Caesiumeffekt<sup>7)</sup> bemerkbar, für dessen Mechanismus ein Abroll-Vorgang der funktionellen Gruppen der Reaktionspartner auf der Caesium-Ionen-Oberfläche angenommen wird<sup>7)</sup>, wobei anders als beim Templateffekt eine räumliche Anpassung des Kations an ungeladene Donorzentren nicht erforderlich ist.

Insgesamt beobachtet man also im Falle der Xylylen-Reihe, die nicht zu wirksamen Ligandengerüsten führt, keinen Templateffekt, jedoch einen deutlichen Caesiumeffekt, während man im Falle der donorfähigen Pyridin-Reihe einen ausgeprägten Natrium-Templat-, einen schwächeren Kalium-Templateffekt und einen der Xylylen-Reihe vergleichbar starken Caesiumeffekt findet.

Diese Ergebnisse sind im Einklang mit den gegenwärtigen – noch ungenauen Vorstellungen – von der Templat- und Caesium-Katalyse. Sie können bei der Planung neuer Cyclisierungen von Liganden und von nicht komplexierenden großen Ringen verwendet werden, um Ausbeuten bzw. Oligomeren-Verhältnisse abzuschätzen oder zu beeinflussen.

Tab. 1. Selektivität der Oligomerenbildung in Abhängigkeit vom Kation

Kation $\text{M}^\oplus$	Gesamtausb. [%] <sup>a)</sup>		Verhältnis Dimeres: Trimeres <sup>a)</sup>	
	<b>3</b> + <b>5</b>	<b>4</b> + <b>6</b>	<b>3</b> : <b>5</b>	<b>4</b> : <b>6</b>
$\text{Li}^\oplus$	35	38	72:28	70:30
$\text{Na}^\oplus$	40–50	50–60	66:34	26:74
$\text{K}^\oplus$	40–50	50–60	66:34	52:48
$\text{Rb}^\oplus$	40–50	50–60	45:55	47:53
$\text{Cs}^\oplus$	40–50	50–60	37:63	38:62

a) Ergebnis mehrerer Ansätze.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

*Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Oligomeren 3–6:* 10 mmol Dibromid **1** oder **2** und 10 mmol Thioacetamid in jeweils 50 ml DMF werden bei 55 °C zu einer Suspension von 20 mmol Metallcarbonat (M<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; M = Li, Na, K, Rb, Cs) in 150 ml DMF getropft. Nach 2 h Rühren wird i. Vak. eingeeengt, in 100 ml Wasser aufgenommen, mit Salzsäure neutralisiert und mit Chloroform kontinuierlich extrahiert. Die Reinigung der synthetisierten Cyclen **3**(2a), **4**(2b), **5**(2a) und **6**(2c) erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent Chloroform/Methanol 9:1).

- 1) 1a) Vgl. z. B. K. Frensch und F. Vögtle, *J. Org. Chem.* **44**, 884 (1979). – 1b) Übersicht: L. Rossa und F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* 1983, im Druck. – 1c) Vgl. auch F. Vögtle, K. Meurer, A. Mannschreck, G. Stühler, H. Puff, A. Roloff und R. Sievers, *Chem. Ber.* **116**, 2630 (1983).
- 2) 2a) R. H. Mitchell und V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1547 (1974). In dieser Arbeit wird das Trimere **5** ausgehend von **1** und Na<sub>2</sub>S in einer Verdünnungsprinzip-Reaktion in nur 10proz. Ausb. (neben 48% des Dimeren **3** und 2% des Tetrameren) erhalten. – 2b) F. Vögtle und L. Schunder, *Chem. Ber.* **102**, 2677 (1969). – 2c) K. Galuzsko, *Rocz. Chem.* **49**, 1597 (1975).
- 3) E. Hammerschmidt, W. Bieber und F. Vögtle, *Chem. Ber.* **111**, 2445 (1978).
- 4) B. Klieser und F. Vögtle, *Synthesis* **1982**, 294; B. Klieser und F. Vögtle, *Angew. Chem.* **94**, 632 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 618 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1392–1397; vgl. auch Lit.<sup>7,8)</sup>
- 5) 5a) B. Thulin und F. Vögtle, *J. Chem. Res. (S)* **1981**, 256. – 5b) K. Ping-Liu, M. Miki und M. Okahara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 504. – 5c) L. Mandolini und B. Masci, *Synth. Commun.* **9**, 851 (1979).
- 6) J. Dale und K. Daasvatiu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 295.
- 7) J. Buter und R. M. Kellogg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 466.
- 8) J. Buter und R. M. Kellogg, *J. Org. Chem.* **46**, 4481 (1981).

[23/83]

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1983 – Printed in the Federal Republic of Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München.

Verlag Chemie GmbH (Geschäftsführer Prof. Dr. Helmut Grunewald und Hans Dirk Köhler), Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim.

Anzeigenleitung: R. J. Roth, Weinheim.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. – All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen oder sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Jede im Bereich eines gewerblichen Unternehmens hergestellte oder benutzte Kopie dient gewerblichen Zwecken gem. § 54(2) UrhG und verpflichtet zur Gebührenzahlung an die VG WORT, Abteilung Wissenschaft, Goethestr. 49, 8000 München 2, von der die einzelnen Zahlungsmodalitäten zu erfragen sind. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

**Valid for users in the USA:** The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective work, or for resale. For copying from back volumes of this journal see »Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List« of the CCC.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt. Herstellung: Krebs-Gehlen Druckerei, Hemsbach (Bergstraße).