

Cyclophane, XXIX¹⁾Gasphasenpyrolyse von 2,11-Dithia[3.3](1,2)(1,4)cyclophan-*S,S,S',S'*-tetraoxidGraham Bodwell^a, Ludger Ernst^b und Henning Hopf^{*a}Institut für Organische Chemie, Technische Universität Braunschweig^a,
Hagenring 30, D-3300 BraunschweigNMR-Laboratorium der Chemischen Institute, Technische Universität Braunschweig^b,
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig

Eingegangen am 8. Dezember 1988

Key Words: Cyclophanes / Sulfone pyrolysis / Strain energy / Medium-sized rings

Während die Reaktion von *p*-Xylylendithiol (1) mit *o*-Xylylendibromid (2) in Gegenwart von Natriumhydroxid den Tetrathioether 4 liefert, reagiert das *ortho*-Dithiol 5 mit dem *para*-Dibromid 6 zu einem Gemisch aus 4 und dem [3.3]Dithiaphan 8. Für den unterschiedlichen Verlauf werden stereoelektronische Gründe verantwortlich gemacht. Die Oxidation von 8 führt zur Titelverbindung 9, die bei der Sulfonylpyrolyse (515°C/0.01 Torr) in das Spirotrien 13 übergeht; [2.2]Orthoparacyclophan (12) wird nicht erhalten. Der Reaktionsmechanismus der Pyrolysereaktion wird diskutiert.

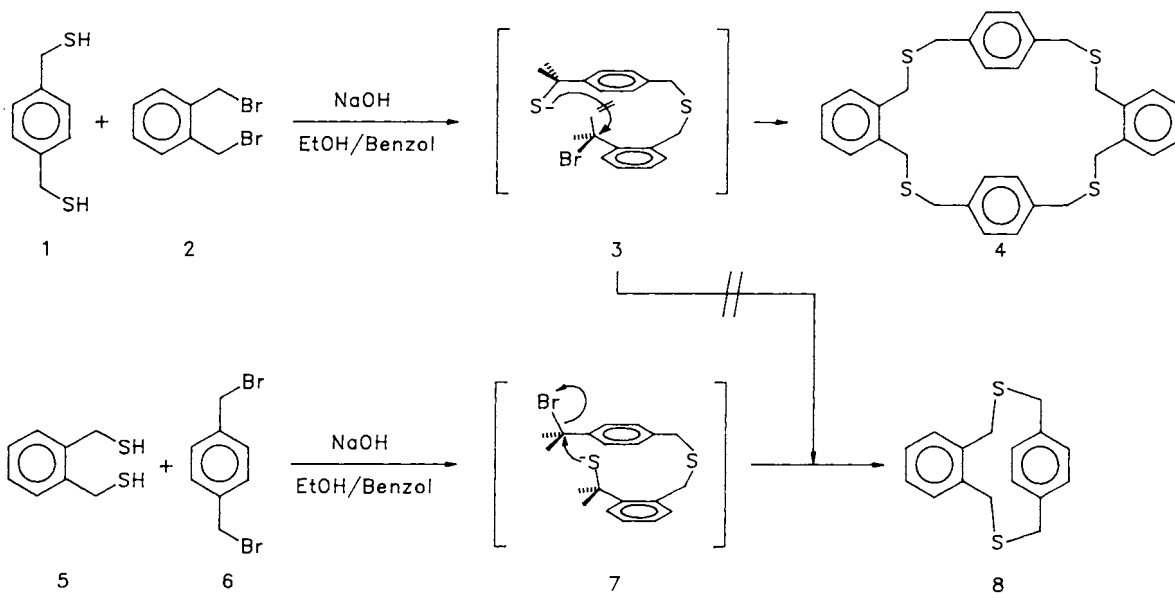
Cyclophanes, XXIX¹⁾. – Gas-Phase Pyrolysis of 2,11-Dithia[3.3](1,2)(1,4)cyclophane *S,S,S',S'*-Tetraoxide

Whereas *p*-xylylenedithiol (1) reacts with *o*-xylylene dibromide (2) in the presence of sodium hydroxide to give the tetrathioether 4, the *ortho*-dithiol 5 and *para*-dibromide 6 provide a mixture of 4 and the [3.3]dithiaphane 8. Stereoelectronic effects can account for the different outcome. The oxidation of 8 leads to title compound 9, which is converted into the spirotriene 13 by sulfone pyrolysis (515°C/0.01 Torr); [2.2]orthoparacyclophane (12) is not obtained. The mechanism of the pyrolysis reaction is discussed.

Insgesamt gibt es sechs Möglichkeiten, zwei Benzolringe durch zwei Ethanobrücken miteinander zu verknüpfen. Die drei Verbindungen, in denen äquivalente Positionen beider Benzolkerne als Brückenköpfe dienen, sind seit langem bekannt: [2.2]Ortho-²⁾, [2.2]Meta-³⁾, und [2.2]Paracyclophan^{4,5)}. Außer diesen sogenannten symmetrischen [2.2]-Cyclophanen⁶⁾ gibt es drei „unsymmetrische“ Kohlenwasserstoffe, von denen das Metapara-Isomer schon 1966 von Cram⁷⁾ und die Orthometa-Verbindung jüngst von uns erhalten wurde¹⁾. Das noch fehlende [2.2]Orthoparacyclophan (12) ist laut Molekülmechanikberechnungen (s. u.)⁸⁾ das am stärksten gespannte aller [2.2]Cyclophane und sollte

sich deshalb in seinen chemischen, strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften deutlich von den bekannten, ohnehin schon ungewöhnlichen Kohlenwasserstoffen⁵⁾ unterscheiden. Mit der kompletten Serie aller sechs Phane bestünde die Möglichkeit, in einer vergleichenden Studie die Folgen zu untersuchen, die sich aus der räumlichen Gegenüberstellung zweier Benzolringe in jeweils ganz unterschiedlichen – jedoch geometrisch exakt definierten – Anordnungen ergäben.

Die vorliegende Arbeit beschreibt einen Versuch zur Gewinnung von 12, bei dem – wie bei der Herstellung des Orthometa-Isomers¹⁾ – die Sulfonylpyrolyse⁹⁾ genutzt wer-



den sollte. Das dazu benötigte Bis-Sulfon **9** sollte sich durch Oxidation des Dithiaphans **8** gewinnen lassen. Dessen Darstellung bereitete zunächst Schwierigkeiten.

Die Reaktion zwischen *p*-Xylylendithiol (**1**) und *o*-Xylylendibromid (**2**) in Gegenwart von Natriumhydroxid in Ethanol/Benzol führte zwar zu Produktbildung, doch wurde nicht das benötigte **8** erhalten, sondern ein „dimeres“ Kupplungsprodukt **4** (65%), wie die im Experimentalteil aufgeführten spektroskopischen und analytischen Daten belegen. Auch bei Verwendung von Caesiumcarbonat als Base entstand **8** nicht¹⁰⁾.

Wird aber die Funktionalität der beiden Kupplungspartner „ausgetauscht“, d. h. das *ortho*-Dithiol **5** mit dem *para*-Dibromid **6** umgesetzt (Natriumhydroxid, Ethanol/Benzol), so wird außer dem Dimer **4**, das nunmehr mit 35% Ausbeute anfällt, das gewünschte Produkt **8** mit 42% erhalten. Den Mißerfolg im ersten Experiment führen wir darauf zurück, daß in dem zunächst aus **1** und **2** entstehenden Thiolat **3** die geometrischen Voraussetzungen (S_N2 -Reaktion, Rückseitenangriff) nicht gegeben sind. Statt intra- erfolgt intermolekulare Substitution, und erst das resultierende „nicht-cyclische Dimer“ ist flexibel genug, um abschließend zu **4** zu cyclisieren. Ganz anders bei der Kupplung von **5** und **6**: Im jetzt gebildeten Intermediat **7** ist eine lineare Anordnung von angreifendem Nucleophil und Abgangsgruppe – wie Molekülmodelle zeigen – leicht möglich, und es kommt zur Bildung von **8**. Dennoch ist auch bei dieser Art der Versuchsführung die Dimerisierung von **4** noch eine wichtige Konkurrenzreaktion. Die Strukturbestimmung von **8** beruht auf den im Experimentalteil angegebenen spektroskopischen Daten.

Oxidation von **8** mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Essigsäure liefert die Titelverbindung **9**, die bei 515°C und 0.01 Torr pyrolysiert wurde¹¹⁾. Aus dem öligen Produktgemisch konnte durch Chromatographie/Umkristallisation ein in Form farbloser Nadeln kristallisierender Feststoff isoliert werden (40%), dem wir die Struktur eines Spirotriens **13** zuschreiben.

Hierfür sprechen vor allen Dingen seine ¹H- und ¹³C-Kernresonanzspektren (Tab. 1). Das ¹³C-NMR-Spektrum wurde durch zweidimensionale C,H-COSY- und C,H-COLOC-Experimente vollständig zugeordnet¹²⁾, das ¹H-NMR-Spektrum anhand der Kopplungsmuster und der Kern-Overhauser-Effekte zwischen 2-H und 16-H sowie zwischen 7-H und 12-H.

Tab. 1. ¹H- und ¹³C-NMR Daten von **13**

Position	δ_C	δ_H	Position	δ_C	δ_H
1,5	136.2	5.80	10	25.4	2.91 ^{a)}
2,4	126.3	6.22	11	35.0	1.79 ^{a)}
3	138.1	-	12	129.5	7.03
6	37.8	-	13	125.88	
7	41.8	2.73	14	125.94	7.10-7.15
8	134.4	-	15	128.9	
9	135.2	-	16	111.9	4.85

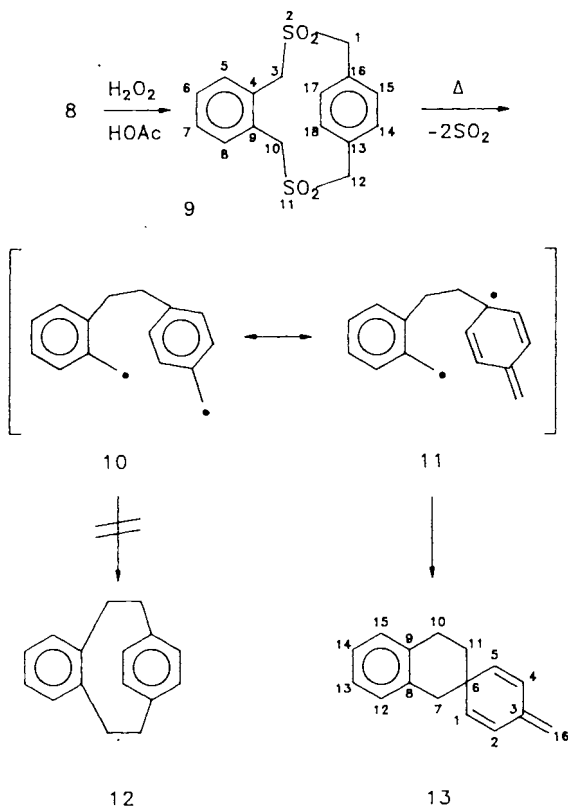
Protonen	Δ_{HH} [Hz]	Protonen	Δ_{HH} [Hz]
1,2	10.0	1,16	- b)
1,4	0.1	2,4	2.0
1,5	2.0	2,16	1.1 ^{c)}

^{a)} Aufspaltung in Triplets mit Linienabstand (nicht notwendigerweise J) von 6.8 Hz. – ^{b)} Lediglich Signalverbreiterung. – ^{c)} $^5J_{cis} \approx ^5J_{trans}$.

Bei Entkopplung der Protonen an C-16 ergeben die Protonen 1, 2, 4 und 5 des Cyclohexadien-Systems ein AA'XX'-Spektrum, das iterativ analysiert wurde. Wegen $J_{AA'} = J_{XX'}$, d. h. $J_{1,5} = J_{2,4} = 2.0$ Hz, ist $J_{a,b}$ in einem der ab-Subspektren¹³⁾ gleich Null, so daß dieses mit den intensiven „N-Linien“ zusammenfällt. Wenn nur die Linienpositionen berücksichtigt werden, gibt es noch eine zweite Lösung mit $J_{AA'} = 4.0$ Hz und $J_{XX'} = 0$ Hz. Bei dieser Lösung wären die beiden ab-Subspektren degeneriert, was sich aber aufgrund der relativen Linienintensitäten ausschließen läßt. Fernkopplungen zwischen 2-H/4-H einerseits und den 16-H-Atomen andererseits führen nur zu geringen Linienverbreiterungen. Deutliche Kopplungen sind aber zwischen 1-H/5-H und den *exo*-Methylen-Protonen sichtbar. Entkoppelt man 2-H/4-H, so absorbieren die Protonen an C-16 als Triplett mit $J = 1.1$ Hz; demnach ist $^5J_{cis} \approx ^5J_{trans}$.

Die weiteren spektroskopischen und analytischen Daten von **13** findet man im Versuchsteil.

Für die Bildung von **13** aus **9** schlagen wir folgenden Weg vor: Durch doppelte Schwefeldioxid-Extrusion entsteht zunächst das Diradikal-Intermediat **10** als unmittelbarer Vorläufer des Orthoparacyclophans **12**. Zu dessen Bildung kommt es aber nicht, weil die hohe, spannungsbedingte Aktivierungsbarriere nicht überschritten werden kann. Laut MMP2-Berechnungen ist **12** um ca. 8 kcal/mol⁹⁾ gespannter als [2.2]Paracyclophan, für das experimentell eine Span-



nungsenergie von 31–33 kcal/mol bestimmt wurde¹⁴). Umgekehrt wäre auch möglich, daß **12** wegen seiner hohen Ringspannung die obigen Bedingungen nicht überlebt und zu **10** gespalten wird. Ein energetisch günstiger Reaktionspfad wird jedoch erschlossen, wenn die C–C-Verknüpfung so wie in Struktur **11** gezeigt erfolgt: es bildet sich das kreuzkonjugierte Spirotrien **13**. Kohlenwasserstoffe dieses Typs sind in der Phan-Chemie nicht unbekannt¹⁵ und waren bei der Pyrolyse des Orthometa-Isomers von **9** als Intermediate postuliert worden¹¹, ohne daß deren Isolierung gelang. Diesen letzteren Trienen stand jedoch eine Stabilisierungsmöglichkeit durch 1,5-Wasserstoffverschiebung offen (Aromatisierung), ein der Spiroverbindung **13** unter den obigen Bedingungen verschlossener Reaktionsweg. Formal läßt sich **13** als Diels-Alder-Addukt aus *ortho*- (Dien) und *para*-Chinodimethan (Dienophil) auffassen. Es ist deshalb nicht ausgeschlossen, daß es sich aus diesen beiden Komponenten gewinnen läßt, wenn letztere auf separaten Wegen erzeugt werden. Auch die Möglichkeit, **12** durch Photoanregung oder ionische Isomerisierung von **13** doch noch zu erhalten, bedarf der näheren Prüfung.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Deutschen Akademischen Austauschdienst und dem Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada* für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. M. W. Haenel (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim) danken wir für seine Hilfe bei den Pyrolyse-Experimenten.

Experimenteller Teil

¹H- und ¹³C-NMR: Bruker AM 400 bei 400.1 und 100.6 MHz in CDCl₃; int. Standards: TMS bzw. CDCl₃ (δ_C = 77.05). Kern-Overhauser-Effekte wurden mit der Differenztechnik bestimmt. Die Einstrahlendauer für die Sättigung der Resonanzen betrug 10 s; die Einstrahlleistung lag bei 41 dB unter (nominal) 0.2 W. Für die iterative Analyse des ¹H-NMR-Spektrums wurde das Programm PANIC der Fa. Bruker benutzt, das auf LAOCN3¹⁶ basiert. — IR: Perkin-Elmer 1420. — UV: Beckman UV 5230. — Massenspektren: Finnigan 8430. — Schmp.: Kofler-Heiztischmikroskop, unkorrigiert.

2,11,20,29-Tetrathia[3₄](1,2)(1,4)(1,2)(1,4)cyclophan (4): 2.54 g (14.9 mmol) *p*-Xylylendithiol (**1**) und 3.93 g (14.9 mmol) *o*-Xylylendibromid (**2**) wurden in 1 l Benzol gelöst und über 62 h zu einer heftig gerührten Lösung von 3.06 g (76.3 mmol) Natriumhydroxid in 1.5 l 80proz. Ethanol gegeben. Die Lösung wurde eingeeengt und mit 250 ml Dichlormethan und 200 ml Wasser versetzt. Die wäßrige Phase wurde gründlich mit Dichlormethan extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das nach Entfernen des Lösungsmittels anfallende Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel; Dichlormethan: Petrolether = 1:1) und aus Cyclohexan umkristallisiert: 2.64 g (65%) **4**, farblose Nadeln, Schmp. 174–175 °C. — ¹H-NMR (200.1 MHz): δ = 7.20 (br. s, 8H, 5-, 6-, 7-, 8-, 23-, 24-, 25-, 26-H), 7.16 (s, 8H, 14-, 15-, 17-, 18-, 32-, 33-, 35-, 36-H), 3.52 u. 3.48 (2 × s, 2 × 8H, 1-, 3-, 10-, 12-, 19-, 21-, 28-, 30-H). — ¹³C-NMR (50.3 MHz): δ = 136.7 u. 136.4 (2 × s, C-4, -9, -13, -16, -22, -27, -31, -34), 130.6 (d, C-5, -8, -23, -26), 129.2 (d, C-14, -15, -17, -18, -32, -33, -35, -36), 127.3 (d, C-6, -7, -24, -25), 36.3 (t, C-1, -12, -19, -30), 32.9 (t, C-3, -10, -21, -28). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3055 cm⁻¹ (w), 2890 (w), 1510 (m), 1500 (m), 1478 (s), 1445 (s), 1395 (s), 912 (m), 768 (s), 720 (s), 680 (m). — UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 206 nm

(4.83), 213 (4.79, sh), 243 (4.16, sh), 320 (2.90). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 544 (33) [M⁺], 440 (37), 240 (20), 136 (79), 135 (100), 134 (30), 104 (65).

C₃₂H₃₂S₄ (544.9) Ber. C 70.54 H 5.92 Gef. C 69.92 H 6.16

2,11-Dithia[3.3](1,2)(1,4)cyclophan (8): Der obigen Vorschrift für **4** folgend, wurden 3.66 g (21.5 mmol) *o*-Xylylendithiol (**5**) und 5.67 g (21.5 mmol) *p*-Xylylendibromid (**6**) in 1 l Benzol zu 4.30 g (0.107 mol) Natriumhydroxid in 2.5 l 80proz. Ethanol getropft. Säulenchromatographische Trennung (Kieselgel; Dichlormethan: Petrolether = 1:1) des Rohprodukts lieferte 2.44 g (42%) **8**, farblose Nadeln (Ethanol), Schmp. 128–129 °C. Weitere Elution mit Dichlormethan ergab zusätzlich 2.01 g (34%) **4**. — ¹H-NMR (400.1 MHz): δ = 7.49 u. 7.10 (AA'BB'-m, 4H, 5,8-H bzw. 6,7-H), 6.83 (s, 4H, 14-, 15-, 17-, 18-H), 3.92 (s, 4H, 1-, 12-H), 3.12 (s, 4H, 3-, 10-H, Zuordnung durch Long-range-H,H-COSY, Kreuzpeak zwischen 5,8-H und 3,10-H). — ¹³C-NMR (100.6 MHz): δ = 138.0 (s, C-4, -9), 135.2 (s, C-13, -16), 131.0 (d, C-14, -15, -17, -18), 129.3 (d, C-5, -8), 126.1 (d, C-6, -7), 35.0 (t, C-1, -12), 29.0 (t, C-3, -10); Zuordnung durch C,H-COLOC (Kreuzpeak zwischen C-4 und 3-H sowie zwischen C-13 und 12-H) und selektive ¹H-Entkopplungen. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2925 cm⁻¹ (w), 1510 (w), 1475 (m), 1448 (m), 1205 (m), 835 (s), 752 (s), 705 (s), 658 (m). — UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 207 nm (4.41), 222 (4.11, sh), 260 (3.40, sh). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 272 (26) [M⁺], 168 (38), 136 (46), 135 (100), 134 (23), 104 (7), 91 (44).

C₁₆H₁₆S₂ (272.4) Ber. C 70.54 H 5.92 Gef. C 70.73 H 6.16

2,11-Dithia[3.3](1,2)(1,4)cyclophan-S,S',S'-tetraoxid (9): 2.0 g (7.34 mmol) **8** wurden 18 h in einer Lösung aus 200 ml Wasserstoffperoxid (30proz.) und 2 ml Eisessig erhitzt. Nach Abkühlen wurde der Feststoff abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Solvensreste wurden im Hochvakuum entfernt: 1.78 g (72%) eines farblosen Pulvers, Schmp. >250 °C (Zers.). — ¹H-NMR (400.1 MHz, CF₃CO₂D): δ = 7.71 (s, 4H, 14-, 15-, 17-, 18-H), 7.54–7.39 (AA'-BB'-m, 4H, 5-, 6-, 7-, 8-H), 4.86 (s, 4H, 1-, 12-H), 3.86 (s, 4H, 3-, 10-H). — ¹³C-NMR (100.6 MHz, CF₃CO₂D, δ_{CO} = 164.4): δ = 136.0 (d, C-14, -15, -17, -18), 134.7 u. 133.1 (2 × d, C-5, -8 und C-6, -7), 132.9 u. 128.9 (2 × s, C-4, -9 und C-13, -16), 67.4 (t, C-1, -12), 56.1 (t, C-3, -10). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2920 cm⁻¹ (w), 1420 (w), 1310 (s), 1298 (vs), 1138 (s), 1120 (vs), 765 (m). — UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 205 nm (4.56), 221 (4.18), 227 (4.10), 237 (3.72). — MS (70 eV): *m/z* (%) kein M⁺, 272 (27), 193 (11), 105 (47), 104 (100), 103 (58).

C₁₆H₁₆O₄S₂ (336.4) Ber. C 57.12 H 4.79 Gef. C 56.73 H 4.81

3',4'-Dihydro-6-methylenspiro[1,4-cyclohexadien-3,2'-(1'H)-naphthalin] (3-Methylen-8,9-benzospiro[5.5]undeca-1,4,8-trien) (13): Eine Probe von 1.70 g (5.05 mmol) **9** wurde bei 515 °C und 10⁻² Torr im N₂-Strom in einer Strömungsapparatur nach Staab und Haenel¹¹) pyrolysiert. Das Produktgemisch wurde an Kieselgel chromatographiert (Dichlormethan: Petrolether = 1:1) und die zuerst eluierte Fraktion aus Pentan umkristallisiert: 0.42 g (40%) farblose Sternchen, Schmp. 103–104 °C. — ¹H-NMR (400.1 MHz) und ¹³C-NMR (100.6 MHz): siehe Hauptteil. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3020 cm⁻¹ (w), 1580 (m), 1432 (m), 912 (m), 875 (s), 830 (m), 805 (s), 760 (vs), 658 (s). — UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 214 nm (4.08), 216 (4.08, sh), 245 (4.47), 252 (4.44), 273 (3.39). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 208 (42) [M⁺], 193 (100), 179 (22), 178 (51), 104 (60), 78 (31).

C₁₆H₁₆ (208.3) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.22 H 7.75

CAS-Registry-Nummern

1: 105-09-9 / 2: 91-13-4 / 4: 23019-49-0 / 5: 41383-84-0 / 6: 623-24-5 / 8: 118724-09-7 / 9: 118724-10-0 / 13: 115324-62-4

- ¹⁾ XXVIII. Mitteilung: G. Bodwell, L. Ernst, M. W. Haenel, H. Hopf, *Angew. Chem.*, im Druck.
- ²⁾ W. Baker, R. Banks, D. R. Lyon, F. G. Mann, *J. Chem. Soc.* **1945**, 27.
- ³⁾ M. Pellegrin, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **18** (1899) 457.
- ⁴⁾ C. G. Brown, A. C. Farthing, *Nature* **164** (1949) 915.
- ⁵⁾ Zusammenfassung bei P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld (Hrsg.), *Cyclophanes*, Vol. I und II, Academic Press, New York 1983.
- ⁶⁾ V. Boekelheide, *Acc. Chem. Res.* **13** (1980) 65; vgl. M. Nakazaki, Y. Yamamoto, Y. Miura, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 1041.
- ⁷⁾ D. J. Cram, R. C. Helgeson, D. Lock, L. A. Singer, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 1324.
- ⁸⁾ H. Hopf, C. Marquard in *Strain and Its Implication in Organic Chemistry – Organic Stress and Reactivity* (A. deMeijere, S. Blechert, Hrsg.), NATO-ASI-Series, C, D. Reidel Publ. Co., Dordrecht, im Druck.
- ⁹⁾ F. Vögtle, L. Rossa, *Angew. Chem.* **91** (1979) 534; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 514.
- ¹⁰⁾ W. H. Kruizinga, R. M. Kellogg, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 5183; vgl. F. Vögtle, B. Klieser, *Synthesis* **1982**, 294.
- ¹¹⁾ H. A. Staab, M. W. Haenel, *Chem. Ber.* **106** (1973) 2190.
- ¹²⁾ Zusammenstellung neuerer NMR-Techniken: ^{12a)} J. K. M. Sanders, B. K. Hunter, *Modern NMR Spectroscopy*, Oxford University Press, Oxford 1987. – ^{12b)} A. E. Derome, *Modern NMR Techniques for Chemistry Research*, Pergamon Press, Oxford 1987.
- ¹³⁾ Vgl. H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., S. 165–175, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1983.
- ¹⁴⁾ ^{14a)} R. H. Boyd, *Tetrahedron* **22** (1966) 119. – ^{14b)} D. L. Rodgers, E. F. Westrum, Jr., J. T. S. Andrews, *J. Chem. Thermodyn.* **5** (1973) 733.
- ¹⁵⁾ Zusammenfassung bei F. Bickelhaupt, W. H. de Wolf, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **107** (1988) 459.
- ¹⁶⁾ A. A. Bother-By, S. Castellano, *QCPE* **11** (1967) 111.

[341/88]