

Notizen / Notes

Ketonypyrolyse: Darstellung und Röntgen-Kristallstruktur eines Oxa[3.2.1]cyclophanes

Jörg Breitenbach^a, Frank Ott^a, Martin Nieger^b und Fritz Vögtle^{*a}Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn^a,
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1Anorganisch-chemisches Institut der Universität Bonn^b,
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1

Eingegangen am 20. Dezember 1991

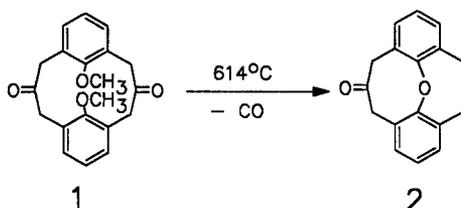
Key Words: Cyclophanes / Flash pyrolysis / Ketone pyrolysis / [3.3]Metacyclophanes / Oxacyclophanes**Ketone Pyrolysis: Preparation and X-ray Structure Analysis of an Oxa[3.2.1]cyclophane**

The oxa[3.2.1]cyclophane **2** was obtained for the first time in the course of the thermal extrusion of carbon monoxide from the dimethoxy[3.3]metacyclophanedione **1**. The X-ray struc-

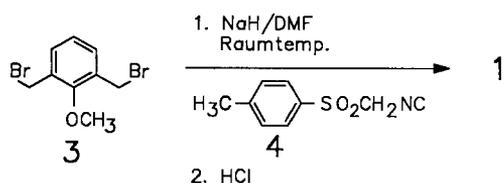
ture analyses of **1** and **2** are reported. **1** shows a *syn*-type conformation.

Die Methode der sukzessiven Ketonypyrolyse^[1] ist zur Knüpfung von C–C-Bindungen ausgehend von Ketonen gut geeignet. Um die Anwendungsbreite abzustecken, setzten wir bei der Pyrolyse intraannular substituierte mittelgliedrige Ringverbindungen wie 9,18-Dimethoxy[3.3]metacyclophan-2,11-dion (**1**) ein. Dieses Diketon bietet insofern eine Herausforderung, als hier Reaktionen unter Bildung neuer ringverengter Polycyclen ähnlich wie bei den Sulfonpyrolysen möglich sein sollten^[2,3,4].

Tatsächlich bildet sich bei der Pyrolyse von **1** das dreifach verbrückte 18-Oxa[3.2.1](1,3,2)cyclophan-2-on (**2**) als Hauptprodukt (15% Asubeute).

**Ausgangsmaterial und Pyrolyseprodukte**

Die Darstellung des als Edukt dienenden [3.3]Metacyclophanes **1** gelingt durch Cyclisierung der entsprechenden Bis(brommethyl)-Verbindung **3** mit 4-Tolylsulfonylmethylisocyanid (TosMIC, **4**)^[5].



Das Diketon **1** wurde im Vakuum bei 614°C pyrolysiert, wobei das Phan **2** erhalten wurde. Die Pyrolyseanordnung besteht aus vier je 5 cm langen Ringöfen, die einzeln entlang eines einseitig

verschlossenen Quarzrohres bewegt werden können. An das Quarzrohr wurde mit einer Diffusionspumpe ein Vakuum von 10^{-5} Torr angelegt. Zwei der Ringöfen wurden auf eine vorgewählte Temperatur erhitzt und dienten als Pyrolysezone. Die verbleibenden zwei Öfen wurden langsam erwärmt, wodurch das Keton **1** allmählich in die Pyrolysezone hinein verdampfte.

Röntgenkristallstrukturen

Die Strukturanalyse zeigt die erwartete *syn*-Konformation für das [3.3]Metacyclophan **1**^[6] (Abb. 1). Die beiden Methoxygruppen weisen in entgegengesetzte Richtung. Die Entfernung der Methoxy-substituierten Kohlenstoffatome beträgt nur 311 pm.

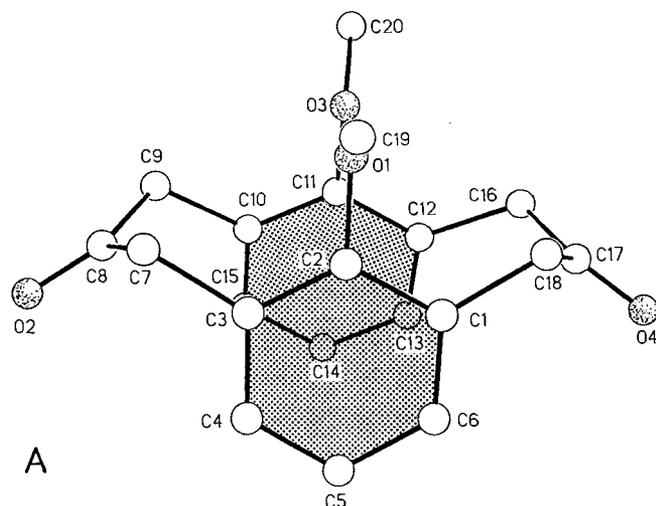
Die räumliche Anordnung der Carbonylgruppen im Kristall spiegelt sich in den Besetzungszahlen wider: In einem der beiden unabhängigen Moleküle beträgt das Verhältnis der Sesselkonformation **A** zur Sessel-Boot-Konformation **B**^[7] (mit entgegengesetzter räumlicher Ausrichtung der beiden O=C-Gruppen) ca. 70:30. Das zweite unabhängige Molekül liegt ausschließlich in einer Sesselkonformation ähnlich **A** vor.

Im Gegensatz dazu zeigt die Röntgenkristallstrukturanalyse von **2**, daß dieses dreifach verbrückte Phan in einer V-förmigen Konformation vorliegt, die einer stark aufgeweiteten *syn*-Konformation vergleichbar ist (Abb. 2). Der Winkel zwischen den beiden Aromatenebenen beträgt 115°.

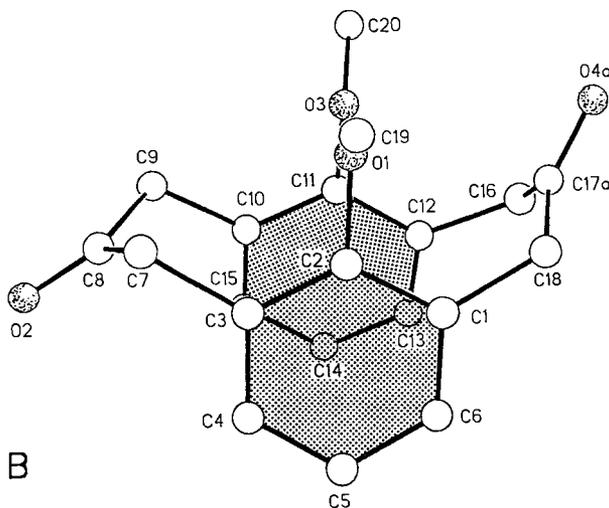
¹H-NMR-Spektren zeigen, daß **2** auch in Lösung konformativ Starr ist. Die CH₂–CO–CH₂-Protonen bilden ein AB-, die CH₂–CH₂-Protonen ein AA'BB'-System.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: Bruker WH-200 (200 MHz). – ¹³C-NMR: WH-90 (20.64: MHz). – Schmp.: Kofler-Mikroskop-Heiztisch. – MS-30 und MS-50 A.E.I. – Dickschichtchromatographie: PSC-Fertigplatten, Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck). – Säulenchromatographie: Kieselgel (40–60 µm) (Merck). – IR: Bruker IFS 113. – GC-MS: Hewlett-Packard 5890, Serie 2.



A



B

Abb. 1. Perspektivische Ansicht von **1** mit Bezeichnung der Atome (A: Sesselkonformation; B: Sessel-Boot-Konformation)

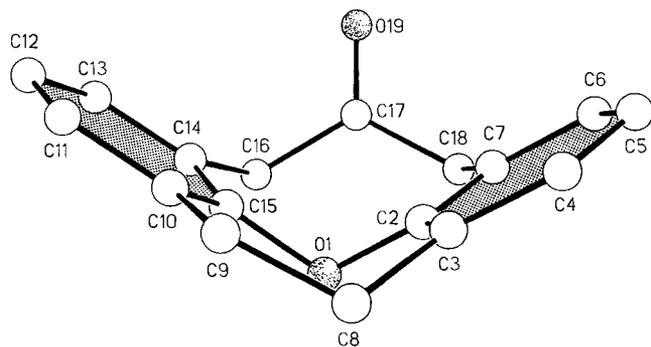


Abb. 2. Perspektivische Ansicht von **2** mit Bezeichnung der Atome

18-Oxa[3.2.1](1,3,2)cyclophan-2-on (2): 60 mg (0.19 mmol) des Ketons **1** wurden in drei Ansätzen zu je 20 mg bei ca. 10^{-5} Torr in einem einseitig geschlossenen, mit Quarzwolle gefüllten Quarzrohr (Durchmesser 8 mm, Länge 400 mm) innerhalb von 10 min mittels zweier Ringöfen langsam verdampft. Das Quarzrohr wurde zuvor im Bereich der Quarzwolle (Pyrolysezone) auf 614°C erhitzt.

Das Oxophan **2** kondensierte nach Austritt aus der Pyrolysezone als gelblicher Feststoff an der Wand des Quarzrohrs. Aus diesem Pyrolysat wurde das entstandene Phan (Schmp. $185\text{--}186^\circ\text{C}$) durch präparative Dickschicht-Chromatographie mit Dichlormethan erhalten ($R_f = 0.43$); Ausb. 7.5 mg (15%). – MS (70 eV): $m/z = 250.0996$ [M^+], ber. 250.0994. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.7\text{--}2.85$ (AA', 2H, CH_2), 3.37 (d, 2H, CH_2), 3.5–3.65 (BB', 2H, CH_2), 4.6 (d, 2H, CH_2), 6.9–7.1 (m, 6H, $\text{H}_{\text{arom.}}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 28.70, 48.75, 125.58, 128.20, 128.47, 129.58, 132.31, 156.45, 205.17$. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1718$ (C=O) cm^{-1} .

Röntgenkristallstrukturanalyse von 1^[B]: Die Züchtung des Kristalls erfolgte durch Unterschichtung von Methanol mit einer Lösung von **1** in Trichlormethan. – Kristalldaten: Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4$, Molmasse 324.4 gmol^{-1} , Kristallgröße $0.40 \times 0.50 \times 0.50\text{ mm}$, Kristall farblos, Kristallsystem triklin, Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$, $a = 8.709(1)$, $b = 12.782(1)$, $c = 15.087(1)\text{ \AA}$, $\alpha = 78.91(1)$, $\beta = 83.91(1)$, $\gamma = 89.72(1)^\circ$, $V = 1638.6(2)\text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{ber.}} =$

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] von **1** (mit der Standardabweichung der letzten Stelle in Klammern); äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

Atom	x	y	z	U(eq)
O(1)	3069(2)	2548(1)	3335(1)	68(1)
O(2)	1279(3)	3669(2)	223(1)	93(1)
O(3)	1122(2)	4260(1)	3365(1)	66(1)
O(4)[a]	5902(3)	5694(2)	4043(2)	72(1)
O(4A)[b]	3271(7)	4461(5)	5014(4)	67(2)
C(1)	5118(3)	3838(2)	2892(1)	47(1)
C(2)	4022(2)	3184(2)	2650(2)	46(1)
C(3)	3790(3)	3224(2)	1757(2)	52(1)
C(4)	4816(3)	3829(2)	1084(2)	56(1)
C(5)	5989(3)	4420(2)	1306(2)	58(1)
C(6)	6103(3)	4444(2)	2204(2)	54(1)
C(7)	2382(3)	2733(2)	1493(2)	80(1)
C(8)	1358(3)	3565(2)	1021(2)	55(1)
C(9)	460(3)	4276(2)	1553(2)	73(1)
C(10)	1409(2)	5135(2)	1805(2)	50(1)
C(11)	1764(3)	5073(2)	2689(1)	46(1)
C(12)	2820(3)	5761(2)	2909(2)	56(1)
C(13)	3414(3)	6579(2)	2236(2)	74(1)
C(14)	3004(3)	6710(2)	1371(2)	76(1)
C(15)	2021(3)	5984(2)	1153(2)	66(1)
C(16)	3361(3)	5601(3)	3844(2)	81(1)
C(17)[a]	4875(4)	5126(3)	3931(2)	46(1)
C(17A)[b]	3863(10)	4687(7)	4229(5)	50(3)
C(18)	5125(3)	3971(2)	3862(2)	64(1)
C(19)	3571(3)	1514(2)	3600(2)	74(1)
C(20)	-236(3)	4558(2)	3852(2)	72(1)
O(1')	3896(2)	10837(1)	6484(1)	62(1)
O(2')	3866(3)	8886(2)	9722(1)	99(1)
O(3')	2006(2)	9000(1)	6733(1)	69(1)
O(4')	-1002(2)	12397(2)	5763(1)	82(1)
C(1')	2157(3)	12109(2)	6962(2)	52(1)
C(2')	3227(2)	11319(2)	7175(1)	46(1)
C(3')	3564(3)	10957(2)	8055(2)	54(1)
C(4')	2928(3)	11499(2)	8717(2)	69(1)
C(5')	1934(3)	12330(2)	8508(2)	75(1)
C(6')	1528(3)	12610(2)	7645(2)	69(1)
C(7')	4507(3)	9966(2)	8300(2)	87(1)
C(8')	3656(3)	9076(2)	8942(2)	58(1)
C(9')	2539(3)	8393(2)	8603(2)	83(1)
C(10')	1159(3)	9026(2)	8288(2)	55(1)
C(11')	993(2)	9364(2)	7377(2)	47(1)
C(12')	-82(3)	10128(2)	7090(1)	48(1)
C(13')	-1109(3)	10456(2)	7741(2)	54(1)
C(14')	-1049(3)	10054(2)	8650(2)	58(1)
C(15')	91(3)	9358(2)	8918(2)	60(1)
C(16')	-14(3)	10665(2)	6101(2)	66(1)
C(17')	89(3)	11856(2)	5959(1)	51(1)
C(18')	1608(3)	12375(2)	6033(2)	70(1)
C(19')	5307(3)	11326(2)	6051(2)	68(1)
C(20')	1462(3)	8126(2)	6421(2)	73(1)

[a] s.o.f. = 0.713(3). – [b] s.o.f. = 0.287(3).

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^3$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^4$] von **2** (mit der Standardabweichung der letzten oder letzten beiden Stellen in Klammern); äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

Atom	x	y	z	U(eq)
O(1)	24645(9)	15541(10)	27354(6)	320(3)
C(2)	18513(13)	20475(15)	34477(9)	297(4)
C(3)	23260(14)	33889(14)	39528(9)	331(5)
C(4)	17082(15)	38781(15)	46603(10)	395(5)
C(5)	6610(15)	30474(16)	48490(11)	422(5)
C(6)	2085(14)	17106(16)	43278(11)	404(5)
C(7)	8022(13)	11800(15)	36120(10)	333(5)
C(8)	34711(15)	41836(17)	36907(11)	432(5)
C(9)	48025(15)	33245(17)	40070(10)	433(5)
C(10)	48333(13)	16669(16)	37414(9)	345(5)
C(11)	60366(14)	8476(20)	41245(10)	445(5)
C(12)	61085(15)	-6932(21)	39693(10)	490(6)
C(13)	49543(15)	-14825(18)	34429(10)	437(6)
C(14)	37379(14)	-7193(16)	30467(9)	341(5)
C(15)	37180(13)	8486(16)	31833(8)	299(4)
C(16)	24162(15)	-15147(16)	25292(10)	410(5)
C(17)	14498(14)	-14735(15)	31781(10)	375(5)
C(18)	3444(14)	-2569(16)	30133(11)	418(5)
O(19)	15705(11)	-23985(11)	38392(8)	496(4)

1.315 g cm^{-3} , $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0.091 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 688$, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Meßmethode ω -Scans, Scanbreite ($\text{in } ^\circ$) $0.90 + 0.35 \tan \Theta$, $2\Theta_{\text{max}} = 50^\circ$ ($h: -10 \rightarrow 10$, $k: -14 \rightarrow 15$, $l: 0 \rightarrow 17$), Raumtemperatur, Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), gemessene Reflexe 5993, unabhängig 5753, beobachtet 4093 [$F > 3\sigma(F)$], 453 verfeinerte Parameter, Lösung der Struktur mit direkten Methoden, Nicht-H-Atome anisotrop verfeinert (Full Matrix Least Squares), H-Atome durch Differenzelektronendichte-Bestimmung lokalisiert und mit einem Reiter-Modell verfeinert, $R = 0.047$, $R_w = 0.050$ [$w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0003 F^2$], Restelektronendichte 0.22 e \AA^{-3} , Extinktionskorrektur; eine Carbonylgruppe ist in einem der beiden unabhängigen Moleküle fehlgeordnet [s.o.f. (O bzw. C) = 0.713(3)].

Röntgenkristallstrukturanalyse von **2**^[8]: Die Züchtung des Kristalls erfolgte in diesem Fall durch langsame Kristallisation aus

einer methanolischen Lösung von **2**. — Kristalldaten: Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2$, Molmasse 250.3 g mol^{-1} , Kristallgröße $0.50 \times 0.60 \times 0.80 \text{ mm}$, Kristallfarbe hellgelb, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 10.220(2)$, $b = 8.792(1)$, $c = 13.999(3) \text{ \AA}$, $\beta = 106.52(2)^\circ$, $V = 1206.0(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{ber.}} = 1.373 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0.083 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 528$, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Meßmethode ω -Scans, Scanbreite ($\text{in } ^\circ$) $0.90 + 0.35 \tan \Theta$, $2\Theta_{\text{max}} = 50^\circ$ ($h: -12 \rightarrow +11$, $k: 0 \rightarrow 10$, $l: 0 \rightarrow 16$), Temperatur 193 K , Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), gemessene Reflexe 2463, unabhängig 2126, beobachtet 1864 [$F > 3\sigma(F)$], 173 verfeinerte Parameter, Lösung der Struktur mit direkten Methoden, Nicht-H-Atome anisotrop verfeinert (Full Matrix Least Squares), H-Atome durch Differenzelektronendichte-Bestimmung lokalisiert und mit einem Reiter-Modell verfeinert, $R = 0.035$, $R_w = 0.038$ [$w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.00015 F^2$], Restelektronendichte 0.19 e \AA^{-3} .

Es wurde das Programmsystem SHELXTL-Plus^[9] benutzt. Atomkoordinaten für die Verbindungen **1** und **2** siehe Tab. 1 und 2.

^[1] J. Breitenbach, F. Ott, F. Vögtle, *Angew. Chem.*, im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, im Druck.

^[2] P. Schiess, S. Rutschmann, *Chimia* **1985**, *39*, 213–224.

^[3] G. Seybold, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 377–385; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 365.

^[4] U. E. Wiersum, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1982**, *101*, 317–332; U. E. Wiersum, *ibid.* **1982**, *101*, 365–381.

^[5] J. Breitenbach, F. Vögtle, *Synthesis* **1992**, 41–43.

^[6] F. Vögtle, *Cyclophan-Chemie*, B. G. Teubner, Stuttgart, **1990**; R. H. Mitchell, K. S. Weerawarna, G. W. Bushnell, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 907–910; J. Breitenbach, R. Hoss, M. Nieger, K. Rissanen, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 255–258.

^[7] M. F. Semmelhack, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7508–7514; Y. Fukuzawa, *ibid.* **1988**, *110*, 7842–7847.

^[8] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56087 der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

^[9] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS*, Siemens Analytical Instruments, Inc. Madison, Wisconsin, USA, **1989**.

[492/91]

Cas-Registry-Nummern

1: 139914-76-4 / **2**: 139914-77-5