

# Dithiametacyclophane mit Dreifachbindungen

Yujia Dai, Heinz Kolshorn und Herbert Meier\*

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz,  
J.-J.-Becher-Weg 18–22, D-55099 Mainz, F.R.G.

Eingegangen am 21. März 1994

**Key Words:** Cyclocondensation reaction / Cesium effect / Cyclophane structures

## Dithiametacyclophanes with Triple Bonds

Schemes 1 and 2 show the syntheses of dithia[8]metacyclophanes **4a–d** and tetrathia[*m.n*]metacyclophanes **9, 10** by cyclization reactions applying the cesium effect. All these

cyclophanes contain C–C triple bonds which influence the molecular dynamics; especially the halogen substituents in **4b–d** obstruct the topomerization.

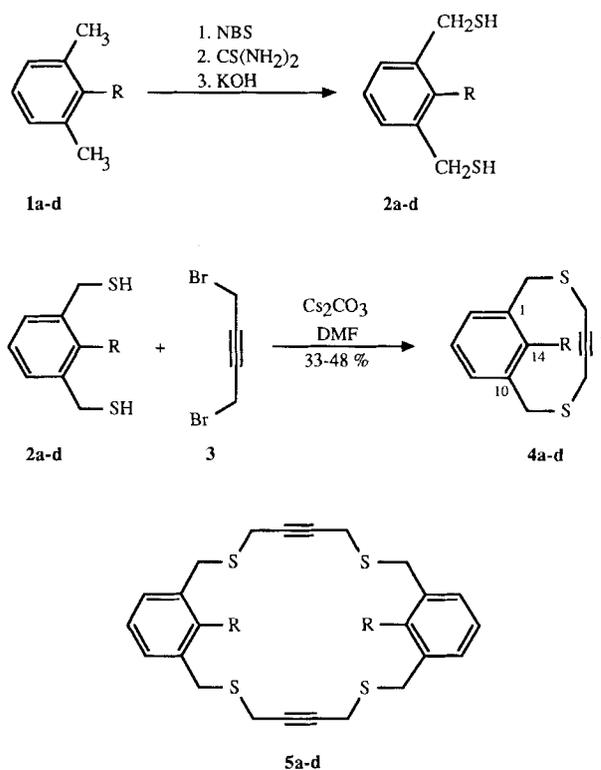
Unter der Vielzahl der bekannten Cyclophan-Strukturen<sup>[1]</sup> gibt es nur sehr wenige mit C–C-Dreifachbindungen (Cyclophane). Wir berichten hier über die 3,8-Dithiabicyclo-[8.3.1]tetradeca-1(14),10,12-trien-5-ine **4a–d**, die [8]Metacyclophane darstellen. Die Synthese dieser interessanten Verbindungsklasse ist in Schema 1 zusammengestellt. Nach einer Methode von Boekelheide<sup>[2]</sup> gewinnt man zunächst die Dithiole **2a–d**. Die Cyclisierung mit 1,4-Dibrom-2-butin (**3**) gelingt in DMF in Gegenwart von Cäsiumcarbonat<sup>[3]</sup>. Der Cäsium-Effekt begünstigt dabei die 1:1-Cyclocondensation. Die makrocyclischen 2:2-Produkte **5a–d** entstehen nur in Spuren.

Setzt man das Dithioresorcin **6** unter diesen Bedingungen mit **3** um, so erhält man nicht das 1:1-Cyclisierungsprodukt **7**, das eine sehr hohe sterische Energie aufweisen würde, sondern das 2:2-Produkt **9**, das ein [6.6]Metacyclophan darstellt. Gleichzeitig findet aus der Zwischenstufe **8** eine oxidative Cyclisierung mit Luftsauerstoff zum [6.2]Metacyclophan **10** statt.

Kraftfeldrechnungen (MMX, PC Model 4.0 Serena)<sup>[4]</sup> zeigen, daß für die [8]Metacyclophane **4** grundsätzlich zwei unterschiedliche  $C_s$ -Konformere  $C_s$  und  $C'_s$  und ein  $C_7$ -Enantiomerenpaar in Frage kommen (Abb.1 und Tab.1). Die  $\Delta H_f$ -Werte dieser Konformer sind sehr ähnlich; ihre energetische Reihenfolge hängt vom Substituenten R = H, F, Cl, Br ab. Man sollte von einer Population aller drei Konformationen ausgehen, zumal die Enthalpie-Differenzen im Fehlerbereich einer solchen Kraftfeldrechnung liegen. Die Abstände  $d$  zwischen R und den acetylenischen Kohlenstoff-Atomen sind stets bei den Konformeren  $C'_s$  am kleinsten und bei  $C_s$  am größten; bei den  $C_7$ -Konformeren findet man zwei unterschiedliche Abstände  $d(R...C_{sp})$ , wobei die Asymmetrie mit der Größe der Substituenten zunimmt.

Die Summe  $S$  der van-der-Waals-Radien von R und  $C_{sp}$  entsprechen fast den  $d$ -Werten von  $C'_s$ . Für die Inversion der 11gliedrigen Ringe stellen die Substituenten R damit ein erhebliches Hindernis dar, zumal die Abstände

Schema 1

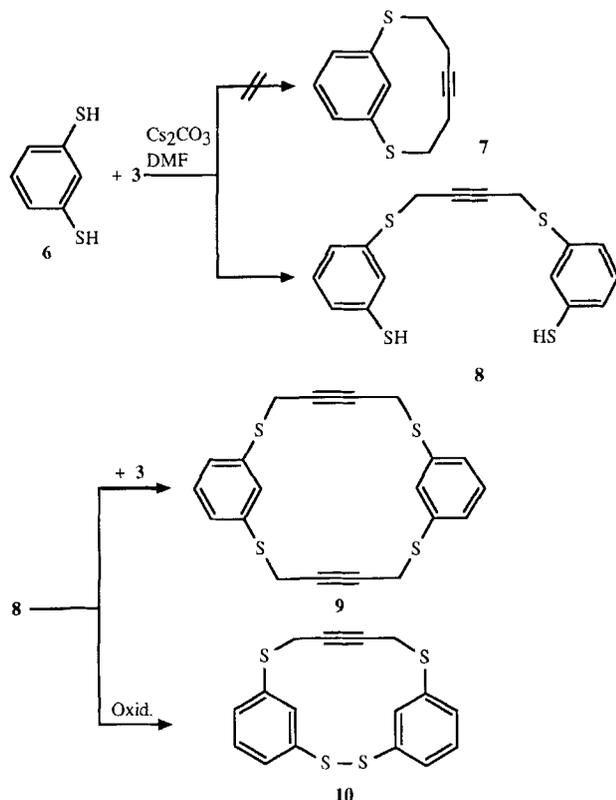


1, 2, 4, 5	a	b	c	d
R	H	F	Cl	Br

$d(R...C_{sp})$  im Übergangszustand der Topomerisierung wesentlich kleiner sein müssen als  $S$ .

In Tab. 2 sind die NMR-Daten von **4a–d** zusammengestellt. Die Inversion des 11gliedrigen Rings ist nur bei **4a** zu beobachten. In diesem Fall erhält man für die geminalen Protonen an C-2 und C-4 bei Raumtemperatur je ein schar-

Schema 2



fes Singulettsignal. Abkühlen auf  $-50^{\circ}\text{C}$  führt nicht zu einer Signalverbreiterung. Bei den Halogen-substituierten Verbindungen **4b–d** ist die Inversion des 11gliedrigen Rings durch die längeren C–R-Bindungen blockiert. Im Tempe-

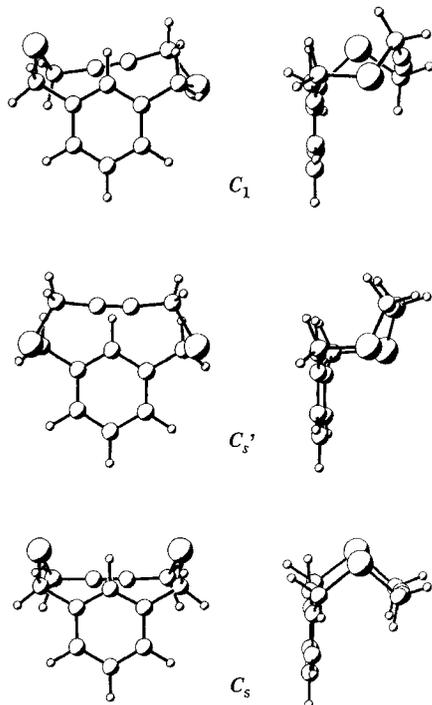


Abb. 1. Mit der Kraftfeldmethode MMX<sup>[3]</sup> berechnete Konformere  $C_1$ ,  $C_5$  und  $C_s$  von **4a**; die Energieminima von **4b–d** entsprechen weitgehend diesen Abbildungen

Tab. 1. Bildungsenthalpien  $\Delta H_f$  [ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ] und Atomabstände  $d(\text{R}\cdots\text{C}_{\text{sp}})$  [pm] von **4a–d**, berechnet nach der Kraftfeldmethode MMX<sup>[4]</sup>

4		$C_1$	$C_s$	$C'_s$
a	$\Delta H_f$	353.0	353.2	354.8
	$d(\text{H}\cdots\text{C}_{\text{sp}})$	318/316	347	283
b	$\Delta H_f$	182.0	185.3	180.7
	$d(\text{F}\cdots\text{C}_{\text{sp}})$	339/332	374	299
c	$\Delta H_f$	343.7	345.4	344.4
	$d(\text{Cl}\cdots\text{C}_{\text{sp}})$	377/365	414	336
d	$\Delta H_f$	400.0	400.6	401.3
	$d(\text{Br}\cdots\text{C}_{\text{sp}})$	395/382	433	353

raturbereich bis  $120^{\circ}\text{C}$  beobachtet man keine Veränderungen der Protonen-Signale. Die geminalen Protonen an C-2 und C-9 erzeugen ein AB-Spinmuster mit  $^2J = -13.0 \pm 0.2$  Hz und die Protonen an C-4 und C-7 bilden infolge der  $^5J$ -Kopplung über die Dreifachbindung ein AA'BB'-System. Dieser Befund ist mit einer eingefrorenen oder mit zwei sich rasch ineinander umwandelnden  $C_s$ -Konformationen zu vereinbaren. Als weitere Alternativen kommen eine  $C_1$ -Konformation mit rascher Enantiomerisierung und schließlich die Beteiligung von beiden  $C_1$ - und einer oder beider  $C_s$ -Konformationen in Frage. Bei dieser Dynamik bleibt jedoch die 8gliedrige Brücke auf der selben Seite der Benzol-Ringebene. Das ABCD-Spinsystem des  $C_1$ -Konformeren geht dann in ein AA'BB'-System über, die Ringinversion würde zu einem AA'A''A'''-Singulett führen.

Tab. 2.  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Cyclophane **4a–d** ( $\delta$ -Werte in  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CHCl}_3$  als interner Standard)

4	C-1	C-2 2-H	C-4 4-H	C-5	C-11 11-H	C-12 12-H	C-14 14-H
a	136.1	38.1 3.94	20.7 3.11	80.0	128.1 7.07	128.5 7.24	133.6 7.98
b	123.9	30.1 3.71/4.22	19.8 2.93/3.26	78.1	130.8 7.16	124.1 7.11	161.1 –
c	134.7	35.1 3.85/4.30	19.5 2.90/3.12	77.6	130.9 7.17	126.6 7.17	137.5 –
d	136.6	37.8 3.91/4.29	19.5 2.91/3.11	77.6	130.9 7.13	127.2 7.23	130.1 –

Denkt man sich in **4** das Strukturelement  $\text{CH}_2\text{--C}\equiv\text{C--CH}_2$  durch eine viel flexiblere Polymethylen-Kette  $[\text{CH}_2]_n$  mit  $n \geq 4$  ersetzt, dann besitzt die Inversion (Topomerisierung) eine wesentlich kleinere Aktivierungsschwelle<sup>[5]</sup>.

In den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Rohprodukte **4** findet man Signale einer geringfügigen Verunreinigung, deren massenspektrometrische Untersuchung ein 2:2-Cyclisierungsprodukt **5** belegt. Die geminalen Methylen-Protonen geben, wie für einen 22gliedrigen Ring zu erwarten, Singulett-Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Da **5a–d** nur in Spuren entsteht, wurde auf eine weitergehende Charakterisierung verzichtet.

Das 2:2-Cyclisierungsprodukt **9** hat einen zentralen 18gliedrigen, das Oxidationsprodukt **10** einen zentralen

14gliedrigen Ring; beide Metacyclophane liefern im Raumtemperatur- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum jeweils ein Singulett für die Methylen-Protonen, was die Symmetrie und die Flexibilität dieser Ringsysteme beweist.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*. Y. D. dankt dem *Deutschen Akademischen Austauschdienst* für ein Promotionsstipendium.

## Experimenteller Teil

IR: Preßlinge in KBr oder reine Filme; Beckman Acculab 4. –  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR: Bruker AM 400 oder AC 200;  $\text{CDCl}_3$  als Lösungsmittel und Standard ( $\delta = 7.24$  bzw. 77.00). – MS: Varian CH 7A (EI, Ionisierungsenergie 70 eV), Finnigan MAT 95 (FD, 5 kV Saugspannung, Emittierheizrate 10 mA/min).

**1,3-Benzoldimethanthiole 2a–d**: Die Herstellung erfolgte nach einer für **2c** veröffentlichten Vorschrift<sup>[2]</sup>. Auch die übrigen Vertreter **2a**, **b**, **d** sind in der Literatur beschrieben<sup>[6]</sup>.

*Allgemeine Vorschrift für die Herstellung der 3,8-Dithiabicyclo[8.3.1]tetradeca-1(14),10,12-trien-5-ine (3,8-Dithia[8]metacyclophane) 4a–d*: 10.0 mmol **2a–d** und 2.12 g (10.0 mmol) 1,4-Dibrom-2-butin (**3**), je in 200 ml wasserfreiem DMF gelöst, werden gleichzeitig zu einer Suspension von 3.92 g (6.0 mmol) Cäsiumcarbonat in 600 ml DMF getropft. Der 1.5–2 d dauernde Vorgang wird unter  $\text{N}_2$  und unter kräftigem Rühren durchgeführt. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 1 Torr nimmt man den Rückstand in 200 ml Dichlormethan auf und schüttelt zweimal mit je 200 ml Wasser aus. Die mit Magnesiumsulfat getrocknete organische Phase wird eingengt und an Kieselgel (Säule  $3 \times 60$  cm) mit Toluol chromatographiert. Die gelegentlich ölig anfallenden Verbindungen **4a–d** kristallisieren beim Stehen im Kühlschrank aus.

**3,8-Dithiabicyclo[8.3.1]tetradeca-1(14),10,12-trien-5-in (4a)**: Aus 1.70 g (10.0 mmol) **2a** erhält man 0.95 g (43%) **4a** als farblose Kristalle vom Schmp. 86°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2890$   $\text{cm}^{-1}$ , 1595, 1475, 1440, 1390, 1210, 905, 725, 700<sup>[7]</sup>. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 220 (13) [ $\text{M}^+$ ], 187 (39) [ $\text{M}^{++} - \text{SH}$ ], 174 (94), [ $\text{M}^{++} - \text{CH}_2\text{S}$ ], 141 (35), 135 (51), 104 (74), 103 (41), 91 (100). –  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{S}_2$  (220.4): ber. C 65.41, H 5.49; gef. C 65.35, H 5.40.

**1,4-Fluor-3,8-dithiabicyclo[8.3.1]tetradeca-1(14),10,12-trien-5-in (4b)**: Aus 1.88 g (10.0 mmol) **2b** erhält man 1.13 g (48%) **4b** als farblose Kristalle vom Schmp. 60°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2915$   $\text{cm}^{-1}$ , 1575, 1460, 1410, 1395, 1200, 1135, 1060, 905, 740, 730. – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 238 (52) [ $\text{M}^+$ ], 205 (21) [ $\text{M}^{++} - \text{SH}$ ], 192 (79) [ $\text{M}^{++} - \text{CH}_2\text{S}$ ], 153 (30), 122 (100) [ $\text{M}^{++} - \text{C}_4\text{H}_4\text{S}_2$ ]. –  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{FS}_2$  (238.3): ber. C 60.47, H 4.65; gef. C 60.32, H 4.70.

**1,4-Chlor-3,8-dithiabicyclo[8.3.1]tetradeca-1(14),10,12-trien-5-in (4c)**: Aus 2.04 g (10.0 mmol) **2c** erhält man 1.05 g (41%) **4c** als farblose Kristalle vom Schmp. 132°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2915$   $\text{cm}^{-1}$ , 1435, 1405, 1390, 1205, 1045, 890, 795, 775, 730. – MS (70 eV);

$m/z$  (%): 256/254 (10) [ $\text{M}^{++}$ , Cl-Isotopenmuster], 219 (57) [ $\text{M}^{++} - \text{Cl}$ ], 138 (35), 135 (62), 134 (25), 103 (100), 91 (63). –  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ClS}_2$  (254.8): ber. C 56.57, H 4.35; gef. C 56.23, H 4.40.

**1,4-Brom-3,8-dithiabicyclo[8.3.1]tetradeca-1(14),10,12-trien-5-in (4d)**: Aus 2.50 g (10.0 mmol) **2d** erhält man 0.98 g (33%) **4d** als farblose Kristalle vom Schmp. 148°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2900$   $\text{cm}^{-1}$ , 1430, 1415, 1400, 1390, 1210, 1120, 1020, 900, 800, 735. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 300/298 (6) [ $\text{M}^{++}$ , Br-Isotopenmuster], 219 (69) [ $\text{M}^{++} - \text{Br}$ ], 135 (32), 103 (27), 91 (100). –  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{BrS}_2$  (299.3): ber. C 48.17, H 3.70; gef. C 48.15, H 3.76.

**2,7,13,18-Tetrathiatricyclo[17.3.1.1<sup>8,12</sup>]tetraicosa-1(23),8,10,12(24),19,21-hexaen-4,15-diin (9) und 2,3,9,14-Tetrathiatricyclo[13.3.1.1<sup>4,8</sup>]jicosa-1(19),4(20),5,7,15,17-hexaen-11-in (10)**: Die Herstellung erfolgt aus Dithioresorcin (**6**) und 1,4-Dibrom-2-butin (**3**) analog zur Umsetzung von **2** mit **3**. Bei der säulenchromatographischen Reinigung verwendet man an Stelle von Toluol ein 3:2-Gemisch aus Trichlormethan und Petrolether (Siedebereich 40–70°C). Aus 1.42 g (10.0 mmol) **6** und 2.12 g (10.0 mmol) **3** isoliert man als 1. Fraktion 334 mg (20%) **10** als farblose Kristalle vom Schmp. 117°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1560$   $\text{cm}^{-1}$ , 1445, 1395, 1230, 1165, 1060, 790, 760, 685, 670. –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.57$  (s, 4H, 10-H, 13-H), 7.22 (m, 4H, arom. H), 7.33 (m, 2H, arom. H), 7.72 (m, 2H, 19-H, 20-H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 22.5$  (C-10, C-13), 79.2 (C-11, C-12), 127.4/128.8/129.3/129.9 (aromat. CH), 136.2/138.0 (aromat. C<sub>q</sub>). – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 332 (100) [ $\text{M}^+$ ], 191 (63), 190 (32), 160 (27), 147 (28), 115 (23), 108 (20), 96 (40). –  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{S}_4$  (332.5): ber. C 57.80, H 3.64; gef. C 57.79, H 3.68. – Als 2. Fraktion erhält man 206 mg (11%) **9** als farblose Kristalle vom Schmp. 180°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1555$   $\text{cm}^{-1}$ , 1445, 1400, 1220, 760, 670. –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.56$  (s, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 7.06 (m, 6H, arom. H), 7.41 (m, 2H, 23-H, 24-H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 22.4$  (C-2, C-6, C-14, C-17), 79.8 (C-4, C-5, C-15, C-16), 127.4 (C-9, C-11, C-20, C-22), 129.0/129.9 (C-10, C-21, C-23, C-24), 135.8 (C-1, C-8, C-12, C-19). – MS (70 eV);  $m/z$ : 384 (19) [ $\text{M}^+$ ], 243 (20), 192 (25), 191 (100), 190 (41), 160 (54), 147 (48), 115 (48), 108 (24), 96 (53). –  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{S}_4$  (384.6): ber. C 62.46, H 4.19; gef. C 62.10, H 4.08.

[1] F. Vögtle, *Reizvolle Moleküle der Organischen Chemie*, Teubner, Stuttgart 1989, S. 249–273; P. M. Kuhn, S. M. Rosenfeld, *Cyclophanes*, 2 Bd., Academic Press, New York 1983 und zitierte Literatur.

[2] I. D. Reingold, W. Schmidt, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 2121–2128.

[3] Vgl.: H. Meier, Y. Dai, *Tetrahedron Lett.* 1993, 34, 5277–5280.

[4] U. Burkert, N. L. Allinger, *Molecular Mechanics*, Am. Chem. Soc., Washington D. C., 1982.

[5] H. Förster, F. Vögtle, *Angew. Chem.* 1977, 89, 443–455; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1977, 16, 429–448, und zitierte Literatur.

[6] Y.-H. Lai, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1989, 643–648, zit. Lit.

[7] Bei **4a–d** wird die stets ganz schwache Bande bei  $\tilde{\nu} \approx 2200$   $\text{cm}^{-1}$  in den IR-Spektren der C–C-Dreifachbindungsschwingung zugeordnet.