

EIN NEUER SYNTHESWEG IN DIE PARACYCLOPHANREIHE
PHOTOLYSE DER 2,11-DITHIA [3.3] PARACYCLOPHANE¹⁾

Jürg Bruhin und Walter Jenny²⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Bern
und CIBA-GEIGY AG Basel, Forschungslaboratorien der
Division Farbstoffe

(Received in Germany 6 February 1973; received in UK for publication 28 February 1973)

Wir haben kürzlich [2] Paracyclo[2](2,5)pyridinophan (I) durch eine gekreuzte Eliminierungsreaktion mit 4-Methyl-benzyl-trimethylammonium-hydroxid und 5-Methyl-picolinyl(2)-trimethylammonium-hydroxid in geringer Ausbeute (ca. 1%) erhalten³⁾. Obwohl bei der Curie-Punkt-Pyrolyse des cyclischen Bis-Sulfons II⁴⁾, neben anderen Produkten, eindeutig I nachgewiesen werden konnte (GC/MS-Kopplung), lieferte die präparative "Sulfonpyrolyse" in diesem Falle nur Spuren des S-freien Ringsystems.

Auf der Suche nach einem ergiebigeren Darstellungsverfahren für I, beschäftigten wir uns auch mit der Möglichkeit einer direkten Eliminierung der zwei S-Atome in 2.11-Dithia[3]-paracyclo[3](2,5)pyridinophan (III). Dieses Ringsystem kann bequem aus dem Na-Salz des ω, ω' -Dimerkapto-p-xylols und 2,5-Bis-brommethylpyridin in Aethanol unter Einhaltung des Verdünnungsprinzips erhalten werden (Ausbeute 45%, Smp. 204-205°). Neben III bildet sich in geringer Menge auch der 28-gliedrige Makrocyclus IV (Ausbeute 4,5%, Smp. 217-218°). Dieses Ringsystem sollte in zwei isomeren Formen vorliegen, welche sich nur durch die relative Stellung der zwei N-Atome unterscheiden (IVa, IVb). Die ¹H-Signale im NMR-Spektrum von IV zeigen eine Verdoppelung (vgl. Tabelle 1). Der Effekt ist besonders deutlich bei den zu der Pyridineinheit gehörenden Protonen H_a, H_b, H_f und H_g. Diese Beobachtung deutet auf das Vorliegen der zwei Isomere IVa und IVb hin. Im ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung III sind, im Gegensatz zu dem N-freien Ringsystem V, zwei Paare aromatisch gebundener Protonen unterschiedlicher chemischer Verschiebung feststellbar. Da die zwei Protonenpaare keine Ortho-Kopplung, aber eine deutliche Meta-Kopplung zeigen, ordnen wir die Signale versuchsweise den orthoständigen H_d- und H_{d'}-Protonen zu.

Unsere Versuche zur Ueberführung von III in I konzentrierten sich hauptsächlich auf eine Untersuchung der Photolyse von III. Bekanntlich ergibt die Bestrahlung von Arylalkyl- und Dialkylsulfiden sehr oft komplexe Gemische von

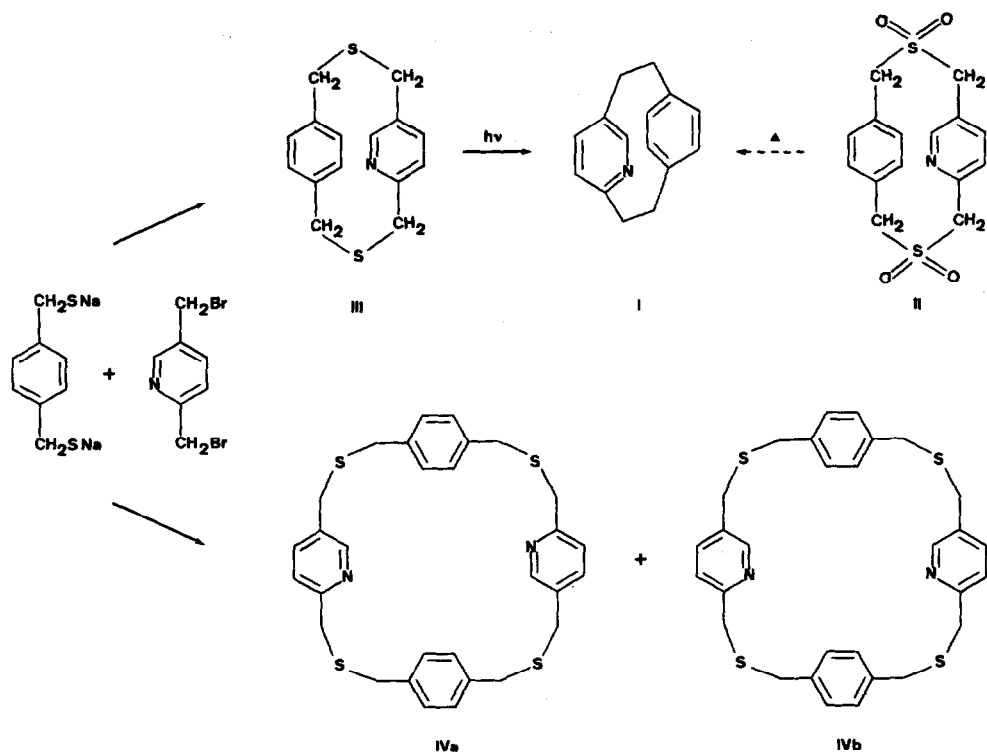
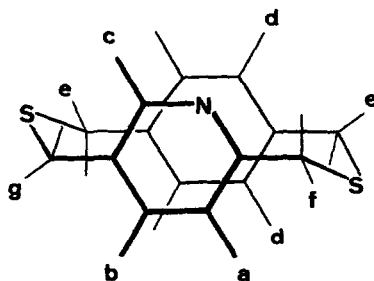


Tabelle 1.

Chemische Verschiebung der Protonen in III und IV. Vergleich mit 2,11-Dithia [3.3]paracyclophan (V), [3.3]Paracyclophan (VI) und 2,5-Lutidin (VII). Spektren aufgenommen in CDCl_3 mit TMS als internem Standard (100 MHz, δ in ppm).



	H _a	H _b	H _c	H _d	H _{d'}	H _e	H _f	H _g	J _{ab}	J _{bc}	(Hz)
III	7,00	7,31	7,93	6,98 ^m	6,83 ^m	3,81	3,94	3,77	8,0	2,0	
IV	7,07	7,34	8,13 ⁿ	6,99 ⁿ		3,53 ^o	3,69	3,61	8,0	2,0	
	7,02	7,32					3,72	3,64			
vP				6,84		3,80					
VI ^q				6,60		2,62					
VII	7,00	7,35	8,30						8,0	2,0	

m Metakopplung 2 Hz. n Breites Signal, o Schwerpunkt von vier Linien (zwei Paare mit einem Abstand der Einzellinien von 3 Hz). p F. Vögtle, Chemiker Ztg. 94, 316 (1970). q D.J. Cram & R.C. Helgeson, J.Amer.Chem. Soc. 88, 3518 (1966).

Folgeprodukten der sich intermediär bildenden Alkyl- und Thiyl-radikale⁵⁾. Eine wesentliche Verbesserung der Methode zur photochemischen Ueberführung von -CH₂SCH₂-Gruppen in C-C-Einfachbindungen gelang E.J. Corey und E. Block durch Anwendung von Trialkylphosphinen und Trialkylphosphiten als Lösungsmittel⁶⁾. Diese Reaktionsvariante ergab aber nur im Falle von Dibenzylsulfid eine befriedigende Ausbeute an dem erwarteten S-freien Kohlenwasserstoff (Dibenzyl). Die Entstehung stark gespannter Ringsysteme ist auch bei der Photolyse in Phosphit- oder Phosphinlösungen sehr erschwert. So konnte bei der Bestrahlung von 7-Thia-bicyclo [2.2.1]heptan die Bildung von Bicyclo [2.2.0]hexan überhaupt nicht nachgewiesen werden⁶⁾.

Es hat sich nun gezeigt, dass die Photolyse von 2.11-Dithia [3.3]paracyclophanen in Trialkylphosphitlösung für die Synthese der schwer darstellbaren unsymmetrischen [2.2]Paracyclophane vorzüglich geeignet ist. Diese Beobachtung ist sehr überraschend, da die entstehenden Ringsysteme bekanntlich über beachtliche Spannungen verfügen. Die Bestrahlung (Hg-Hochdrucklampe TQ 81, Hanau) von III in Triäthylphosphit (12^h, N₂, 15-20°) liefert nach üblicher Aufarbeitung 60% I. Unter den gleichen Bedingungen entstehen aus V 75-80% [2.2]-Paracyclophan.

Eine thermische S-Eliminierung (14^h, P(OEt)₃, 110-120°) konnte in keinem Fall beobachtet werden.

Anmerkungen und Literaturverzeichnis:

- 1) Azaanaloge der Paracyclophane, 4. Mitteilung.
- 2) Anfragen sind zu richten an W.J., CIBA-GEIGY AG, 4002 Basel.
- 3) 3. Mitteilung: J. Bruhin und W. Jenny, *Chimia* 26, 420 (1972).
- 4) Darstellung durch Einwirkung von KMnO_4 auf III in Essigsäure (Smp. $>330^\circ$, Ausbeute 60%).
- 5) A. Schönberg, A. Fateen und S. Omran, *J. Amer. Chem. Soc.* 78, 1224 (1956);
W.H. Laarhoven und J.H.M. Cuppen, *Tetrahedron Letters* 41, 5003 (1966);
W. Carruthers, *Nature* 209, 908 (1966); W.H. Laarhoven, J.H.M. Cuppen und
R.J.F. Nivard, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 86, 821 (1967).
- 6) *J. Org. Chem.* 34, 1233 (1969); E. Block, Ph.D. Thesis, Harvard University
1967.