

"DOPPELT NICHTBENZYLISCHE SULFONPYROLYSE" -

Ein neuer Weg zu vielgliedrigen Kohlenwasserstoffringen ¹⁾

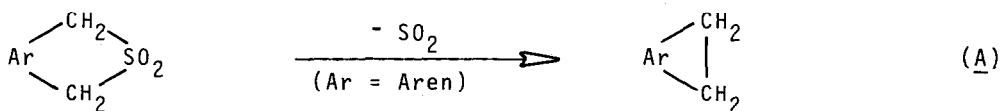
Fritz Vögtle und Ludovica Rossa

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,

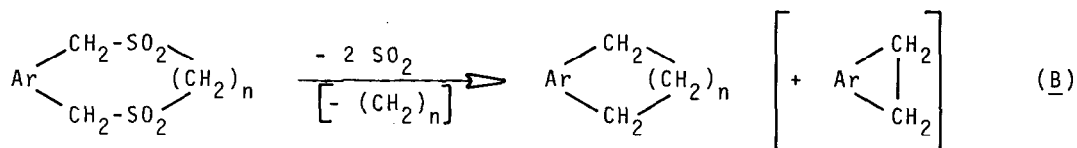
Max-Planck-Str. 1, D-5300 Bonn, BRD

(Received in Germany 28 July 1977; received in UK for publication 11 August 1977)

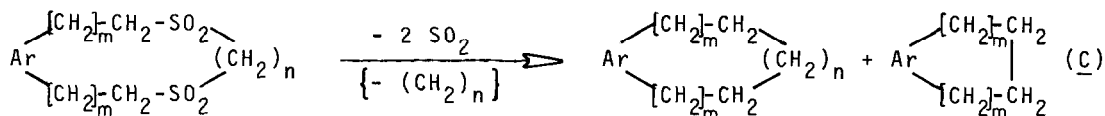
Die Darstellung vielgliedriger Kohlenwasserstoffringe durch Pyrolyse cyclischer Sulfone gelingt allgemein, wenn die Sulfongruppe doppelt benzylich gebunden ist ("doppelt benzyliche Sulfonpyrolyse") ²⁻⁶):



Wie kürzlich gezeigt wurde, lassen sich Sulfone auch dann mit guten Ausbeuten pyrolysieren, wenn nur eine Seite benzylich ist ("halbseitig benzyliche Sulfonpyrolyse") ^{1,4,7}):



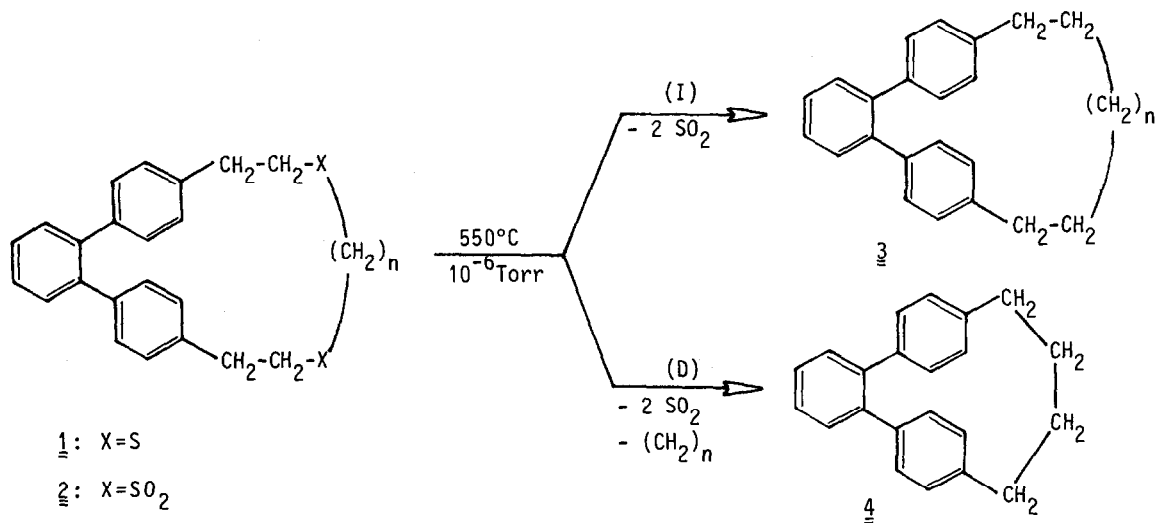
Wir beschreiben nun erstmals C-C-Bindungsknüpfungen via Sulfonpyrolysereaktionen, bei denen von vielgliedrigen Sulfonen ausgegangen wird, welche die Sulfongruppe nicht in der bisher für unabdingbar und besonders günstig erachteten Benzylichposition enthalten ("doppelt nichtbenzyliche Sulfonpyrolyse"):



m > 1

Als Modellsystem wurde zunächst das 4,4"-überbrückte ortho-Terphenylsystem 1,2 gewählt, das sich schon bei der halbseitig benzylicchen Pyrolyse experimentell bewährt hat ⁴⁾. Die cyclischen Sulfone wurden ausgehend von 4,4"-Bis(2-tosyl-ethyl)-o-terphenyl durch Umsetzung mit 1, ω -Dithiolen in alkalischer Lösung nach dem Verdünnungsprinzip (in 2C-VP-Standard-Apparaturen ⁸⁾) synthetisiert.

Im beidseitig nichtbenzylicchen System 2 interessierte vor allem auch, ob die $(\text{CH}_2)_n$ -Brücke unter Bildung von 4 zugleich mit dem SO_2 abfragmentiert wird oder ob eine Rekombination mit der Oligomethylenkette zu 3 eintritt:



Als geeignete Pyrolysebedingungen erwiesen sich Temperaturen um 500°C bei sehr niedrigen Drücken (10^{-6} Torr).

Die Thermolysen der Sulfone 2a-d (Tab.1) ergaben folgendes: Die Ethanogruppe in 2a wird zusammen mit dem SO_2 abfragmentiert, wobei der um vier Ringglieder verengte Cyclus 4 entsteht. Dasselbe gilt bemerkenswerterweise auch für die mit längeren Alkanketten überbrückten ortho-Terphenylsysteme 2b-d; jedoch entstehen mit steigender Brückenlänge neben 4 zunehmende Mengen an dem Produkt 3 mit inkorporiertem $(\text{CH}_2)_n$ -Bruchstück.

Die Steuerung der Produktbildung 2 \rightarrow 3 oder 4 durch Einstellung bestimmter Pyrolysebedingungen, z.B. durch "Anpassung" der Pyrolysetemperatur an apparative Fak-

toren und Molekülstruktur, erscheint möglich ⁹⁾; weitere Untersuchungen hierüber sind im Gange.

Tabelle 1: Cyclische Sulfone 2 und via doppelt nichtbenzyllische Sulfonypyrolyse synthetisierte Kohlenwasserstoffringe 3 und 4

Verb. Nr.	n in <u>2</u> , <u>3</u>	Schmp. [°C] (Zers.) umkrist. aus	Ausb. [%] (ausgehend von)	Analyse bzw. hochaufgelöstes MS ¹⁰⁾		Benzyl-CH ₂ (¹ H-NMR, in CDCl ₃ , 60 MHz, δ -Werte, ppm)
				C	H	
<u>2a</u>	2	280-283 Eisessig/Toluol	81 (<u>1a</u>)	Ber. 65.45 Gef. 65.12	5.45 5.49	2.95-3.14 (m)
<u>2b</u>	3	275-277 Eisessig/Toluol	70 (<u>1b</u>)	Ber. 66.14 Gef. 66.28	5.72 5.98	2.83-3.09 (m)
<u>2c</u>	6	270-272 Eisessig/Toluol	78 (<u>1c</u>)	Ber. 57.74 Gef. 67.38	6.45 6.51	2.80-3.10 (m)
<u>2d</u>	10	263-265 Eisessig/Toluol	78 (<u>1d</u>)	Ber. 69.62 Gef. 70.02	7.25 7.38	2.81-3.08 (m)
<u>3a</u> ^{4b)}	6	175-176 Aceton	5 (<u>2a</u>)	Ber. 312.1865 Gef. 312.1877		2.45-3.03 (m)
<u>3b</u> ^{4b)}	7	83- 86 Aceton	10 (<u>2b</u>)	Ber. 326.2034 Gef. 326.2044		2.40-2.77 (m)
<u>3c</u> ^{4b)}	10	54- 56 Aceton	15 (<u>2c</u>)	Ber. 368.2501 Gef. 368.2499		2.35-2.75 (m)
<u>3d</u>	14	48- 50 Aceton	10 (<u>2d</u>)	Ber. 424.3174 Gef. 424.3152		2.35-2.70 (m)
<u>4</u>	4	143-146 Aceton	15 (<u>2a</u>) 7 (<u>2b</u>) 5 (<u>2c</u>) 5 (<u>2d</u>)	Ber. 284.1557 Gef. 284.1565		3.61 (s, 4 H)

Die beschriebene neue C-C-Knüpfungsmethode zeigt, daß die Stabilität bzw. Lebensdauer der als intermediär angenommenen Radikale bzw. die Kinetik der Homolyse/Rekombinationsschritte ohne Einschränkung der präparativen Anwendbarkeit in weiten

Grenzen variierbar ist. Darüberhinaus erlaubt die Methode neuartige Überbrückungen etwa auf dem Gebiet der anderweitig schwierig zugänglichen mehrfach verbrückten Phane. Damit ist die Möglichkeit gegeben, daß auch rein aliphatische Oligosulfone, die leicht zu synthetisieren sind, unter geeigneten Pyrolysebedingungen in definierte vielgliedrige Cycloalkane übergeführt werden können. Auf diese Weise dürften auch neue lipophile und polarophile ^{4b)} Hohlraumstrukturen zugänglich sein.

Literaturverzeichnis und Anmerkungen:

- 1) XI. Mitteil. über C-C-Bindungsknüpfung durch Sulfonypyrolyse; X. Mitteilung: *F. Vögtle, M. Atzmüller, W. Wehner und J. Grütze*, *Angew. Chem.* 89, 338 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 16, 325 (1977).
- 2) Übersicht: *F. Vögtle und P. Neumann*, *Synthesis* 1973, 85.
- 3) *W. Bieber und F. Vögtle*, *Angew. Chem.* 89, 199 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 16, 175 (1977).
- 4) a) *F. Vögtle und J. Grütze*, *Angew. Chem.* 87, 543 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 14, 559 (1977); b) *J. Grütze und F. Vögtle*, *Chem. Ber.* 110, 1978 (1977).
- 5) Vgl. *H. A. Staab und M. Haenel*, *Chem. Ber.* 106, 2190, 2203 (1973), und dort zitierte Literatur.
- 6) *F. Vögtle und G. Steinhagen*, *Chem. Ber.* 110 (1977), im Druck.
- 7) *M. Haenel, A. Flatow, V. Taglieber und H. A. Staab*, *Tetrahedron Lett.* 1977, 1733.
- 8) *G. Hohner und F. Vögtle*, *Chem. Ber.* 110 (1977), im Druck.
- 9) Eine Temperaturabhängigkeit der "Inkorporations (I)"-Dekorations (D)"-Produktverteilung wird auch bei halbseitig benzyllischen Sulfonen gefunden: *W. Bieber und F. Vögtle*, noch unveröffentlicht.
- 10) Analysenwerte, Molekularmassen und spektroskopische Daten stimmen mit den angenommenen Strukturen überein. Dies gilt auch für die cyclischen Sulfide 1.

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