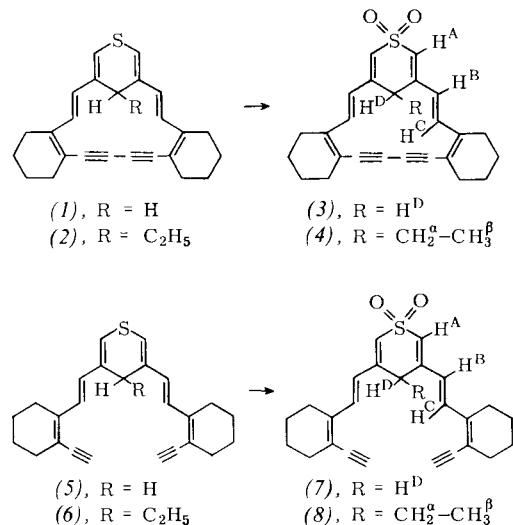


Synthese von S-Oxiden überbrückter „Didehydrothia-[17]annulene“. Abhängigkeit des Ringstroms bei stereoisomeren Sulfoxiden von der Geometrie^{[1][***]}

Von Julian M. Brown und Franz Sondheimer^[*]

Die überbrückten „Didehydrothia[17]annulene“^{[1][***]} (1) und (2)^[1] sind nach Aussage ihrer ¹H-NMR-Spektren diatrop. Das Schwefelatom beteiligt sich vermutlich mit zwei π -Elektronen an der Bildung eines 18π -Elektronensystems. Wir synthetisierten die S-Oxide dieser Verbindungen, um ihre spektralen Eigenschaften zu untersuchen, und beschreiben hier die Synthese der Sulfone (3) und (4) sowie der stereoisomeren Sulfoxide (9) und (10).



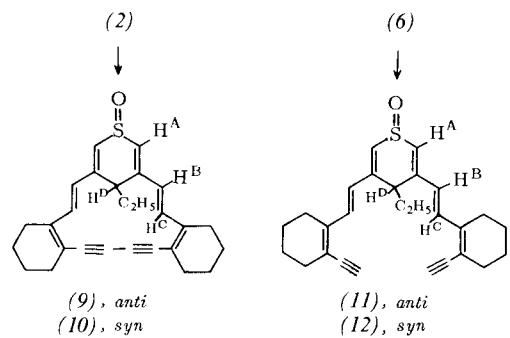
Die Oxidation des Thia[17]annulens (1) mit 2 Äquivalenten *m*-Chlorperbenzoësäure in Methylenchlorid (-20°C , 1 h) ergab 65 % des Sulfons (3)^[2] in Form orangefarbener Kristalle^[3] [$\lambda_{\max}(\text{CHCl}_3)=276$ Sch ($\epsilon=32000$), 298 (53000), 310 (64000), 417 (4100), 437 Sch (3100), 467 Sch nm (2800)]. Mit den gleichen Reagentien (20°C , 2 h) ließ sich das Thia[17]annulen (2) zu 70 % des Sulfons (4)^[4], gelben Kristallen, oxidieren [$\lambda_{\max}(\text{CHCl}_3)=277$ Sch ($\epsilon=31000$), 300 (67000), 313 (85000), 430 (2700), 444 Sch (2600), 479 Sch nm (1500)]. Die Oxidation der Sulfide (5)^[1] (-20°C , 2 min) und (6)^[1] (20°C , 5 min) mit 2 Äquivalenten der Persäure ergab die „Modell-Sulfone“ (7) und (8)^[5] als blaßgelbe Kristalle in ca. 10 bzw. 25 % Ausbeute.

Bei der Oxidation des Thia[17]annulens (2) mit nur einem Äquivalent *m*-Chlorperbenzoësäure in Methylenchlorid (-20°C , 2 h) entstanden zwei stereoisomere Sulfoxide. Das *anti*-Isomere (9), das zuerst eluiert wird^[2], wurde in 25 % Ausbeute in Form gelber Kristalle erhalten [$\lambda_{\max}(\text{CHCl}_3)=274$ Sch ($\epsilon=23000$), 286 (35000), 311 Sch (39000), 321 (43000), 412 (2800), 428 (2800), 456 Sch nm (1700)]. Das anschließend eluierte *syn*-Isomere (10) wurde ebenfalls in 25 % Ausbeute in Form orangefarbener Kristalle isoliert [$\lambda_{\max}(\text{CHCl}_3)=302$ ($\epsilon=66000$), 314 (75000), 437 nm (1700)]. Um Modellverbindungen darzustellen, wurde das Sulfid (6) mit einem Äquiva-

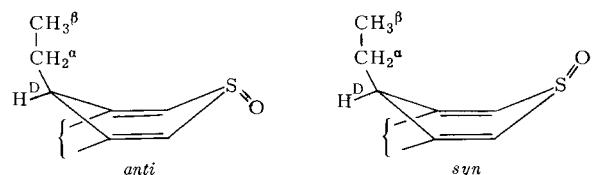
[*] J. M. Brown [**] und Prof. Dr. F. Sondheimer
Chemistry Department, University College
Gordon Street, London WC1H OAJ (England)

[**] M. B. dankt der Australian National University für ein Reisestipendium.

[***] Zu den Trivialnamen der Art „Dehydroannulen“ s. F. Sondheimer u. R. Wolovsky, J. Amer. Chem. Soc. 84, 260 (1962). Wir möchten Annulene mit zwei Acetylen-Einheiten auch weiterhin „Didehydroannulene“ oder „Bisdehydroannulene“ statt „Tetradehydronannulene“ nennen, um Verwechslungen zu vermeiden.



lent der Persäure (-20°C , 16 h) oxidiert; bei dieser Reaktion entstanden jeweils 15 % des *anti*-Sulfoxids (11) (zuerst eluiert) und des *syn*-Sulfoxids (12). Beide Sulfoxide bilden cremefarbene Kristalle. Versuche, die Sulfide (1) und (5), die keine Äthylgruppen aufweisen, zu den Sulfoxiden zu oxidieren, blieben erfolglos.



Die abgebildeten *anti*- und *syn*-Strukturen wurden den Sulfoxiden (9) und (11) bzw. (10) und (12) aufgrund von ¹H-NMR-Experimenten mit Eu(fod)₃ [Tris(6,6,7,7,8,8,8-heptafluor-2,2-dimethyl-3,5-octandionato)europium(III)] zugeordnet. Der Zusatz dieses Reagens bewirkte, daß sich die H^D-Signale in den *anti*-Sulfoxiden (9) und (11) stärker als die H^a- und H^b-Signale nach niedrigerem Feld verschoben, während es bei den *syn*-Sulfoxiden (10) und (12) umgekehrt war.

Die ¹H-NMR-Signale der Sulfone (3) und (4) und der Sulfoxide (9) und (10) sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Verschiebungen der Signale beim Übergang von den „offenen“ Sulfonen (7) und (8) sowie den „offenen“ Sulfoxiden (11) und (12) zu den makrocyclischen Verbindungen sind in Klammern angegeben. Die Sulfone (3) und (4) sind demnach paratrop. Die Signale der äußeren Protonen haben sich gegenüber denen der Modellverbindungen nach höherem Feld verschoben, die der inneren Protonen nach niedrigerem Feld. Bei den Sulfiden (1) und (2) verhält es sich umgekehrt^[1].

Die stereoisomeren Sulfoxide (9) und (10) zeigen bemerkenswert verschiedene ¹H-NMR-Spektren. Das Spektrum des *syn*-Isomeren (10) und die Verschiebungen der Signale gegenüber denen der Modellverbindung sind den Werten des Sulfons (4) sehr ähnlich. Der paramagnetische Ringstrom in (10) ist offensichtlich von ähnlicher Stärke wie in (4). Das Spektrum des *anti*-Sulfoxids (9) unterscheidet sich dagegen recht deutlich von den Spektren von (4) und (10); aufgrund der Verschiebungen der Signale gegenüber denen der Modellverbindung (11) ist (9) als atrop^[6] anzusehen. Auch das Elektronenspektrum des *syn*-Sulfoxids (10) ähnelt dem des Sulfons (4), aber nicht dem des *anti*-Sulfoxids (9).

Der Thiopyranring in den Sulfoxiden (9) und (10) hat vermutlich die abgebildete Konformation; andere Konformationen sind aus sterischen Gründen weniger begünstigt. Möglicherweise spielen die Schwefel-Orbitale bei der beobachteten Divergenz der Eigenschaften von (9) und (10) eine Rolle. Die Spekulation, daß diese Divergenz auf der Tatsache beruht, daß sich das 2p-Orbital des axialen Sulfoxid-Sauerstoffatoms im *syn*-Isomeren ideal für die Überlappung mit dem π -Perimeter zu einem paratropen „Möbius“- 18π -Elektronensystem eignet, ist jedoch verlockend^[7]. Das entsprechende 2p-Orbital

Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Verbindungen (3), (4), (9) und (10) (τ -Werte, 100 MHz, CDCl_3) [a, b]. Einzelheiten s. Text.

Verb.	H^{A}	H^{B}	äußere Protonen Allyl-H	H^{C}	H^{D}	Innere Protonen H^{a}	H^{B}
(3)	3.70 (+0.22)	3.97 (+0.24)	7.6–8.0 (+0.1)	1.33 (–1.21)	5.63 (–0.90)	—	—
(4)	3.67 (+0.21)	4.05 (+0.23)	7.6–8.0 (+0.1)	1.07 (–1.46)	4.64 (–1.58)	7.64 (–0.41)	8.88 (–0.28)
(9)	3.17 (–0.20)	3.72 (+0.03)	7.5–7.9 (0.0)	2.18 (–0.43)	5.41 (–0.58)	8.44 [c]	9.27 (–0.05)
(10)	3.59 (+0.28)	4.00 (+0.27)	7.6–8.0 (+0.1)	1.01 (–1.56)	4.63 (–1.60)	7.60 (–0.44)	8.80 (–0.29)

[a] Außerdem zeigten alle Verbindungen ein Signal bei $\tau \approx 8.0$ –8.5 (aliphatische H).

[b] Die Zuordnungen von H^{B} und H^{C} wurden aufgrund von Kern-Overhauser-Versuchen und Fernkopplungen getroffen.

[c] Signal in der Modellverbindung (11) durch Signal der aliphatischen Protonen verdeckt.

des Sulfoxid-Sauerstoffs im *anti*-Isomeren (9) ist dafür nicht so geeignet, und das Molekül ist dementsprechend atrop. Die paratropie Natur der Sulfone (3) und (4) hätte dann die gleiche Ursache wie beim *syn*-Sulfoxid (10).

Eingegangen am 11. Februar 1974 [Z 996b]

[1] Ungesättigte makrocyclische Verbindungen, 108. Mitteilung. – 107. Mitteilung: J. M. Brown u. F. Sondheimer, Angew. Chem. 86, 346 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 5 (1974).

[2] Alle Verbindungen wurden durch Chromatographie an Kieselgel (Woelm, Aktivität II) isoliert, soweit nicht anders angegeben. $^1\text{H-NMR}$, UV-, IR- und Massenspektren aller neuen Verbindungen sind mit den angegebenen Strukturen im Einklang.

[3] Alle neuen Verbindungen zersetzen sich beim Versuch der Schmelzpunktsbestimmung.

[4] (4) wurde durch Chromatographie an Aluminiumoxid (Woelm, Aktivität III) isoliert.

[5] (8) wurde durch direkte Kristallisation isoliert, weil die Chromatographie an Kieselgel wenig Wirkung hatte und Aluminiumoxid eine Isomerisierung zum 2H-Thiopyran-Derivat verursachte.

[6] Die Verschiebungen der Signale der inneren Protonen H^{C} und H^{D} in (9) nach niedrigerem Feld beruhen wahrscheinlich auf lokalen Anisotropieeffekten [s. H. A. Staab u. R. Bader, Chem. Ber. 103, 1157 (1970); P. J. Beeby u. F. Sondheimer, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2128 (1972)] und sind nicht von Verschiebungen der Signale der äußeren Protonen nach höherem Feld begleitet.

[7] Wir danken Dr. H. M. R. Hoffmann für diesen Vorschlag.

Die Behandlung von 2-Brombenzoësäuren mit β -Ketoestern in Gegenwart von Natriumäthanolat und Kupferpulver oder Kupfer(II)-Salzen gab wechselnde, schwer reproduzierbare Ergebnisse^[1–3]. Es lagen immer mindestens drei Komponenten vor: die gewünschte Verbindung (1), die unveränderte 2-Brombenzoësäure sowie bis zu 25% 2-Äthoxybenzoësäure; die Trennung war mühsam, und die Ausbeuten an reinem (1) betrugen nur 15–45 %.

Wir fanden jetzt, daß die direkte Arylierung von β -Ketoestern und β -Diketonen in ausgezeichneten Ausbeuten gelingt, wenn eine Mischung der Reagentien (5- bis 10-facher Überschuß der β -Dicarbonylverbindung) mit Natriumhydrid in Gegenwart von 6 Mol-% Kupfer(I)-bromid 0.5 bis 2 h auf 60 bis 80°C erhitzt wird. Unter diesen Bedingungen werden konkurrierende Nebenreaktionen ausgeschaltet, und die reinen Produkte (1) lassen sich leicht isolieren. Die Reaktionsmischung wird mit Wasser verdünnt und zur Entfernung der überschüssigen β -Dicarbonylverbindung mit Äther extrahiert; dann wird

Tabelle 1. Direkte Arylierung von β -Dicarbonylverbindungen mit 2-Brombenzoësäuren zu Verbindungen (1) und Hydrolyse von (1), $\text{R}^2 = \text{OC}_2\text{H}_5$, zu Homophthalsäuren (2).

R	R^1	R^2	Ausb. [%]	
			(1)	(2) [a]
H	CH_3	CH_3	91	
H	CH_3	OC_2H_5	96	92
H	OC_2H_5	OC_2H_5	92	
H	C_6H_5	OC_2H_5	98	
4- CH_3	CH_3	CH_3	82	
4- CH_3	CH_3	OC_2H_5	99	88
4- CH_3	OC_2H_5	OC_2H_5	90	
4- NO_2	CH_3	CH_3	91	
4- NO_2	CH_3	OC_2H_5	98	90
4- NO_2	OC_2H_5	OC_2H_5	88	
5- CH_3O	CH_3	OC_2H_5	98	91
4,5-(CH_2O) ₂	OC_2H_5	OC_2H_5	92	
3,4,5-(CH_2O) ₃	CH_3	CH_3	84	
		OC_2H_5	84	

[a] Gesamtausbeute.

die wäßrige Phase mit Salzsäure angesäuert. Tabelle 1 enthält typische Beispiele.

Die Retro-Claisen-Kondensation der α -Acyl-homophthalsäurehalbester (1), $\text{R}^2 = \text{OC}_2\text{H}_5$, verläuft aufgrund der intramolekularen Katalyse durch das Carboxylat-Ion außerordentlich leicht. In Lösungen von (1), $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{OC}_2\text{H}_5$, in 2N Natronlauge sind sowohl Retro-Claisen-Spaltung der Acetylgruppe als auch Verseifung des Esters bei Raumtemperatur in 20 bis 30 min beendet. Die Homophthalsäuren (2) lassen sich beim Ansäuern in praktisch quantitativer Ausbeute gewinnen (Tabelle 1).

Eingegangen am 4. Februar 1974 [Z 998]

[1] W. R. H. Hurlley, J. Chem. Soc. 1929, 1870.

[2] R. Adams u. B. R. Baker, J. Amer. Chem. Soc. 62, 2208 (1940), und dort zit. Lit.

[3] D. E. Ames u. W. D. Dodds, J. C. S. Perkin I 1972, 705.

Auf dem gleichen Weg lassen sich auch andere β -Dicarbonylverbindungen zu substituierten Benzoësäuren (1) umsetzen.

[*] Dr. A. Bruggink und Dr. A. McKillop
School of Chemical Sciences, University of East Anglia
Norwich NOR 88C (England)