

- [6] R. Dübgen, K. Dehnicke, unveröffentlicht.
- [7] D. E. Milligan, M. E. Jaxox, J. Chem. Phys. 40, 2461 (1964).
- [8] W. Koltisch, Dissertation, Universität Marburg 1974.
- [9] H. J. Becher, persönliche Mitteilung.
- [10] K. Dehnicke, P. Ruschke, Z. Naturforsch. B 33, 750 (1978).
- [11] R. Buckles, J. Mills, J. Am. Chem. Soc. 75, 552 (1953).
- [12] A. Popov, J. Mannion, J. Am. Chem. Soc. 74, 222 (1952).
- [13] K. Dehnicke, Angew. Chem. 79, 253 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 240 (1967).
- [14] A. Trein in S. Patai: The Chemistry of the Azido Group. Interscience, London 1971, S. 11ff.
- [15] W. D. Closson, H. B. Gray, J. Am. Chem. Soc. 85, 290 (1963).
- [16] L. Birkenbach, J. Goubeau, H. G. Krall, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 69, 476 (1936).
- [17] A. Hassner, L. A. Levy, J. Am. Chem. Soc. 87, 4203 (1965).
- [18] F. W. Fowler, A. Hassner, L. A. Levy, J. Am. Chem. Soc. 89, 2077 (1967).
- [19] G. Smolinsky, C. A. Pryde, J. Org. Chem. 33, 2411 (1968).
- [20] L. Horner, A. Christmann, A. Gross, Chem. Ber. 96, 399 (1963); K. Isomura, M. Okada, H. Taniguchi, Tetrahedron Lett. 1969, 4073.
- [21] A. Hassner, J. Keogh, Tetrahedron Lett. 1975, 1575.
- [22] K. Dehnicke, N. Krüger, Z. Anorg. Allg. Chem. 444, 71 (1978).
- [23] P. I. Paetzold, M. Gayoso, K. Dehnicke, Chem. Ber. 98, 1173 (1965).
- [24] U. Müller, Z. Anorg. Allg. Chem. 382, 110 (1971).
- [25] N. Krüger, K. Dehnicke, unveröffentlicht.
- [26] K. Dehnicke, J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 809 (1965).
- [27] H.-O. Wellern, U. Müller, Chem. Ber. 109, 3039 (1976).
- [28] K. Dehnicke, N. Krüger, Z. Naturforsch. B 33, 1242 (1978).
- [29] K. Dehnicke, J. Strähle, Z. Anorg. Allg. Chem. 339, 171 (1965).
- [30] J. Strähle, Z. Anorg. Allg. Chem. 375, 238 (1970); 380, 96 (1971).
- [31] P. Ruschke, K. Dehnicke, unveröffentlicht.
- [32] W. Liebelt, K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [33] J. Strähle, K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. 338, 287 (1965).
- [34] N. Wiberg, H. W. Häring, O. Schieda, Angew. Chem. 88, 383 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 386 (1976).
- [35] M. Veith, Angew. Chem. 88, 384 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 387 (1976).
- [36] M. G. B. Drew, G. W. A. Fowles, D. A. Rice, N. Rolfe, Chem. Commun. 1971, 231.
- [37] U. Weicher, K. Dehnicke, D. Fenske, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [38] E. O. Fischer, U. Schubert, J. Organomet. Chem. 100, 59 (1975).
- [39] E. O. Fischer, Nguyen Quy Dao, W. R. Wagner, Angew. Chem. 90, 51 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 50 (1978).
- [40] K. Dehnicke, P. Ruschke, Z. Anorg. Allg. Chem. 444, 54 (1978).
- [41] N. Wiberg, K. H. Schmid, Chem. Ber. 100, 748 (1967).
- [42] K. Fleck, K. Dehnicke, unveröffentlicht.
- [43] J. Pebler, K. Schmidt, K. Fleck, K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. 451, 109 (1979).
- [44] H. Hibbert, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39, 160 (1906).
- [45] G. O. Doak, C. G. Long, L. D. Freedman, J. Organomet. Chem. 4, 82 (1965).
- [46] R. Dübgen, K. Dehnicke, Naturwissenschaften 65, 535 (1978).
- [47] R. D. LeBlond, D. D. Desmarreau, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 555.
- [48] Supplement to Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry. Supplement II, Part I. Longmans, Green & Co., London 1956.
- [49] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. System-Nr. 8 „Iod“. Verlag Chemie, Berlin 1933; R. C. Brasted in M. C. Sned, J. L. Maynard, R. C. Brasted: Comprehensive Inorganic Chemistry. Vol. 3. Van Nostrand, New York 1954.
- [50] J. Weiss, Trans. Faraday Soc. 43, 119 (1947).
- [51] G. Dodd, R. O. Griffith, Trans. Faraday Soc. 45, 546 (1949).
- [52] L. Wöhler, G. Martin, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50, 586 (1917).
- [53] V. Gutmann, Coord. Chem. Rev. 2, 239 (1967).
- [54] K. Dehnicke, R. Dübgen, Z. Anorg. Allg. Chem. 444, 61 (1978).
- [55] A. Schmidt, Chem. Ber. 99, 2976 (1966).
- [56] W. Beck, H. Werner, H. Engelmann, H. S. Smedal, Chem. Ber. 101, 2143 (1968).
- [57] D. A. Brown, F. M. Hussein, C. L. Arora, Inorg. Chim. Acta 29, L215 (1978).
- [58] W.-M. Dyck, K. Dehnicke, unveröffentlicht.

## Sulfonpyrolyse als Synthesemethode<sup>[1]</sup>

Von Fritz Vögtle und Ludovica Rossa<sup>[\*]</sup>

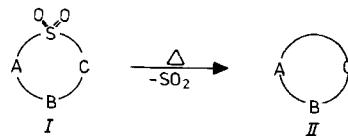
**Neue synthetische Methoden (28)**

Cyclische Sulfone, die Strukturelemente wie aromatische Ringe, Heteroatome, funktionelle Gruppen und weitere SO<sub>2</sub>-Gruppen als Ringglieder enthalten, zerfallen beim Erhitzen unter Abspaltung von SO<sub>2</sub> und Bildung einer neuen C—C-Bindung. Diese „Sulfonpyrolyse“ ist in den letzten zehn Jahren zu einer allgemein anwendbaren Methode ausgeweitet worden, mit der sich auch sterisch gespannte mittel- und vielgliedrige Cyclen und Polycyclen synthetisieren lassen, die aromatische Ringe enthalten. Durch Pyrolyse halbseitig benzylierter Sulfone ist die Überbrückung von aromatischen Systemen durch beliebig lange (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Ketten möglich. Außerdem können (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Ketten zusammen mit zwei SO<sub>2</sub>-Molekülen unter Rekombination der verbleibenden Zentren abgespalten werden, wodurch Ringverengungen um vier bis n Atome gelingen. Die Sulfonpyrolyse hat jedoch nicht nur Bedeutung als Ringverengungsmethode, sondern auch als wichtiger Schlusschritt bei der Synthese vielgliedriger Kohlenwasserstoffcyclen, z. B. vom Typ der Phane.

### 1. Einleitung

Dieser Aufsatz befaßt sich vor allem mit der präparativen Herstellung vielgliedriger, insbesondere winkelgespannter und sterisch überhäufter Ringverbindungen durch thermische SO<sub>2</sub>-Extrusion aus Sulfonen vom allgemeinen Typ I<sup>[1]</sup>. Bei dieser Reaktion wird eine neue C—C-Bindung geknüpft. A, B, C sind Strukturelemente im Ringsystem, z. B. aromatische Ringe, Heteroatome, funktionelle Gruppen und weitere SO<sub>2</sub>-Gruppen.

Thermolysen wurden bei acyclischen und drei- bis sieben-gliedrigen cyclischen Sulfonen schon früher durchgeführt<sup>[2-6]</sup>, konnten aber keine allgemeine präparative Bedeutung erlangen.

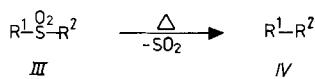


### 2. Pyrolyse acyclischer und drei- bis siebengliedriger cyclischer Sulfone

Die Sulfone III, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = Alkyl, Aryl, gehören zu den am längsten bekannten organischen Verbindungen<sup>[7]</sup>. Sie zeich-

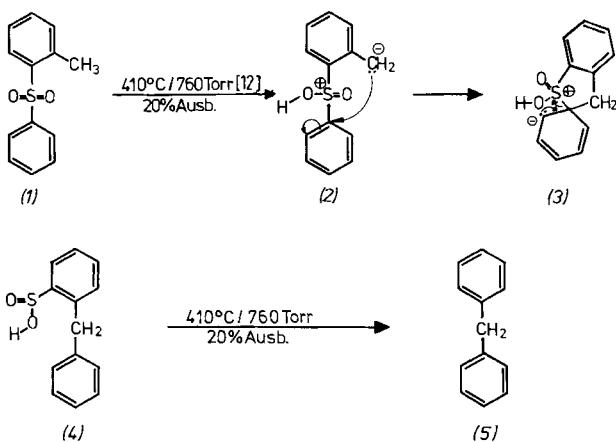
[\*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.Chem. L. Rossa  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn

nen sich durch einen meist einfachen Syntheseweg, thermische Stabilität und chemische Resistenz aus. Einfache Sulfone können in der Regel unzersetzt destilliert werden, sind gegen Basen und Säuren auch bei höheren Temperaturen stabil, und andere funktionelle Gruppen im Molekül lassen sich im allgemeinen ohne Spaltung der C–S-Bindung oxidieren, da der Schwefel seine höchste Oxidationsstufe schon erreicht hat<sup>[7]</sup>. Dennoch wurde schon früh beobachtet, daß Sulfone beim Erhitzen SO<sub>2</sub> abspalten – je nach Reaktionsbedingungen auch unter Rekombination der C-Bruchstücke, wobei neue C–C-Bindungen geknüpft werden:



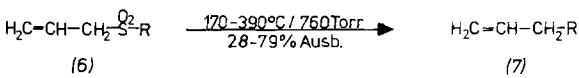
Untersuchungen zur thermischen Stabilität acyclischer Dialkylsulfone ergaben, daß die Zersetzungstemperatur in der Reihenfolge *tert*- < *sec*- < *prim*-Alkyl zunimmt<sup>[8,9]</sup>. Arylalkylsulfone sind stabiler als Dialkylsulfone; Diarylsulfone zersetzen sich im allgemeinen erst oberhalb 800 °C<sup>[10]</sup>, in Gegenwart von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren jedoch bei tieferer Temperatur<sup>[10]</sup>. Es wird angenommen, daß die Basizität der Sulfone ausreicht, um sie im Übergangszustand am Katalysator zu koordinieren.

Ein ionischer Mechanismus wurde auch für die Pyrolyse *o*-Alkyl-substituierter Diarylsulfone wie (1) vorgeschlagen<sup>[11]</sup>: Man beobachtet keine Rekombination zu Biphenyl-derivaten nach dem Muster III → IV, sondern Bildung von Diphenylmethanen wie (5). Ein thermisch erzeugtes Carbanion könnte die SO<sub>2</sub>-Gruppe in einem fünfgliedrigen Ring als Zwischenstufe (3) nucleophil substituieren.

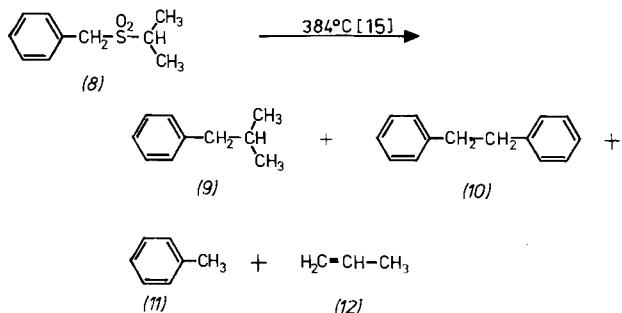


Für die SO<sub>2</sub>-Abspaltung aus Diarylsulfonen ohne *o*-Methylgruppe wird ein radikalischer Verlauf angenommen<sup>[11]</sup>.

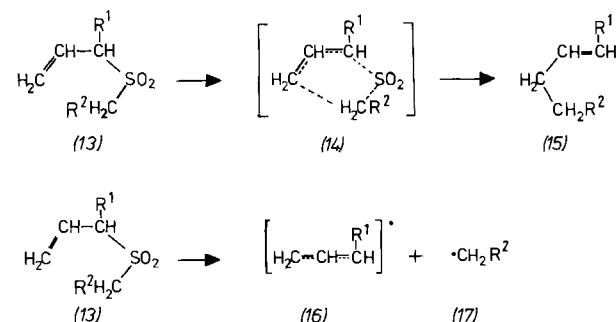
Allylische und benzylische Sulfone zersetzen sich bei wesentlich niedrigeren Temperaturen als die rein aromatischen Sulfone: Allylsulfone pyrolyseren bei 150–400 °C unter Umlagerung und SO<sub>2</sub>-Abspaltung<sup>[13,14]</sup>, wobei CN-, Keto-, Halogen- und Esterfunktionen unverändert bleiben. Hier wurde offenbar erstmals systematisch ein Zusammenhang zwischen der Pyrolysetemperatur und der Struktur des Sulfons festgestellt. Für Sulfone des Typs (6) wurden die Pyrolysetemperaturen optimiert (R = *n*-Alkyl, *tert*-Alkyl, Phenyl, Benzyl).



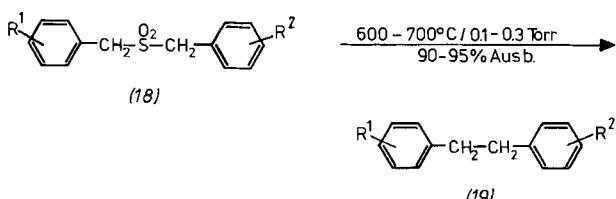
Das gleichfalls unsymmetrisch substituierte Benzylisopropylsulfon (8) wurde bei 384 °C unter Bildung von Isobutylbenzol, Bibenzyl, Toluol und Propen pyrolysiert.



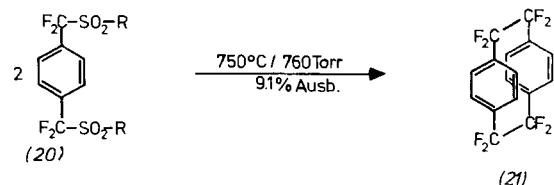
Auch der Mechanismus dieser Pyrolysereaktionen wurde als temperaturabhängig angenommen. Bei niedrigeren Temperaturen<sup>[14]</sup> soll ein cyclischer Übergangszustand des Typs (14) durchlaufen werden; bei höheren Temperaturen scheinen Radikale [(16) und (17)] aufzutreten.



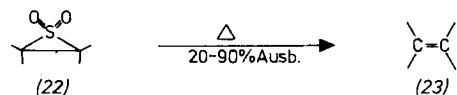
Fromm et al.<sup>[16]</sup> erhielten 1903 durch Pyrolyse von Dibenzylsulfon bei 290 °C<sup>[15]</sup> kein Bibenzyl, sondern Stilben und Toluol<sup>[17]</sup>. Leonard<sup>[18]</sup> konnte Dibenzylsulfone vom Typ (18) erstmals in präparativen Mengen praktisch ausschließlich zu Bibenzylen pyrolyseren. Er nahm an, daß bei hoher Temperatur Benzylradikale entstehen, die durch H-Abstraktion Toluol und Stilben bilden. Durch den niedrigen Druck (0.1–0.3 Torr)<sup>[18]</sup> und die kurze Verweilzeit in der Pyrolysezone wird diese Sekundärreaktion ausgeschaltet (vgl. Abschnitt 5.3.3).



Das acyclische Bis-sulfon (20), R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> oder C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, bildet unter SO<sub>2</sub>-Abspaltung das octafluorierte [2.2]Paracyclophan (21)<sup>[19]</sup>. Die Synthese gespannter Kohlenwasserstoffringe aus acyclischen Bis-sulfonen ist bisher auf dieses Beispiel beschränkt.

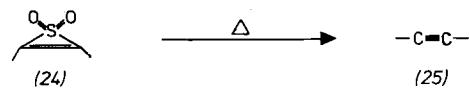


Die Thermolyse cyclischer Sulfone kann zu Ringverengung, Ringerweiterung und Fragmentierung des Ringsystems neben der SO<sub>2</sub>-Abspaltung führen: Thiiran-1,1-dioxide (22)<sup>[20]</sup> werden in der Regel schon bei Raumtemperatur in Alken und SO<sub>2</sub> gespalten, so daß ihre Isolierung oft Schwierigkeiten bereitet. Ausgehend von reinen *cis*- oder

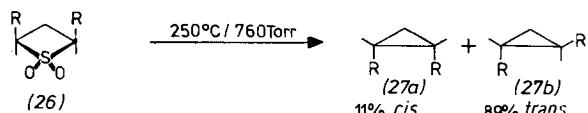


*trans*-Thiiran-1,1-dioxiden erhält man *Z*- und *E*-Alken; das thermodynamisch stabilere *E*-Alken wird meist im Überschuß gebildet<sup>[20]</sup>.

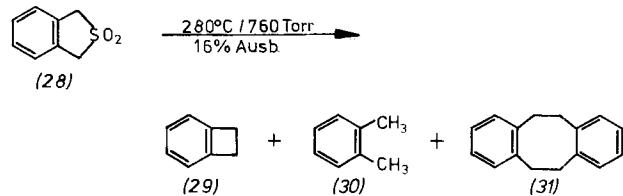
Thiiren-1,1-dioxide (24)<sup>[20]</sup> sind stabiler als die gesättigten Dreiringsulfone. Ihre Pyrolyse führt unter SO<sub>2</sub>-Eliminierung zu Alkinen.



Auch Thietan-1,1-dioxid (26)<sup>[21]</sup> verliert thermisch SO<sub>2</sub>, wobei die Stereochemie am Vierringsulfon wiederum keinen ausgeprägten Einfluß auf die Konfiguration des entstehenden Cyclopropans hat.



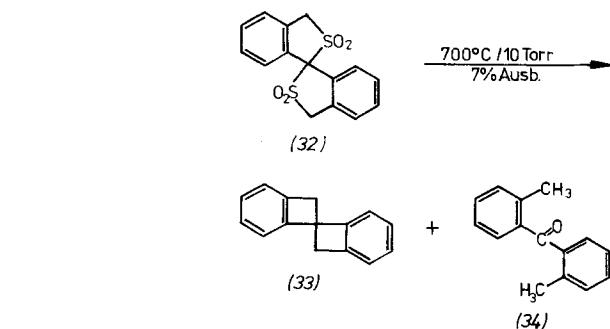
Die Pyrolyse benzylischer Fünfringsulfone haben Cava et al.<sup>[22-26]</sup> eingehend untersucht; sie benutzten 1959 eine Apparatur<sup>[22]</sup>, mit der Sulfone im Vakuum zersetzt werden können<sup>[27]</sup>. Beim Versuch der Synthese von Dihydrocyclobutabenzo[*o*]xylol (29)<sup>[22]</sup> und -naphthalin<sup>[23]</sup> wurden je nach Bedingungen verschiedene Produkte erhalten<sup>[22]</sup>. Die Pyrolyse von (28) bei 280 °C in der Schmelze ergab mit 16% Gesamtausbeute eine Flüssigkeit, die 80% (29) und 20% *o*-Xylole (30) enthielt. Aus dem polymeren Rückstand (84%) konnten noch 4% des Dimers (31) isoliert werden. Wird (28) in Diethylphthalat als Solvens bei 300 °C pyrolysiert, entsteht (31) mit 48% Ausbeute. Die beste Ausbeute (59–63%) an Dihydrocyclobutabenzo[*o*]xylol (29) erhält man durch Thermolyse bei 460–670 °C/2 Torr in der Gasphase (vgl. Abschnitt 5.3.2)<sup>[28, 29]</sup>.



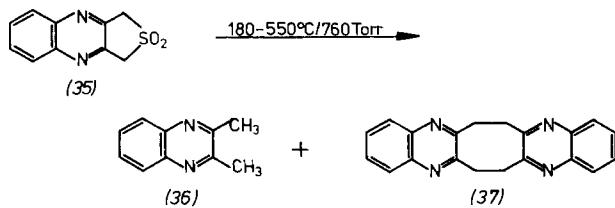
Dieses Beispiel zeigt, welchen Einfluß apparative Faktoren und Pyrolysebedingungen auf Art und Ausbeute der Produkte haben.

Ein weiterer Erfolg für die Sulfonpyrolyse als allgemeine Synthesemethode war die Erzeugung der Spiroverbbindung (33) durch Pyrolyse des Bis-sulfons (32)<sup>[25]</sup>.

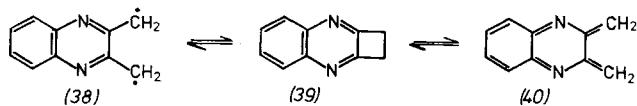
Moriconi et al.<sup>[30]</sup> untersuchten das thermische Verhalten von Fünfringsulfonen des Typs (35) mit anellierte Chinoxalinsystem. Bei der Pyrolyse entstanden u. a. zwei SO<sub>2</sub>-freie Verbindungen (36) (14%) und (37) (27%), die das Chin-



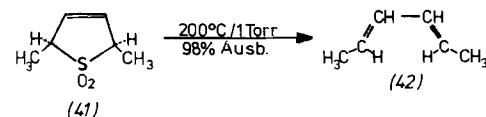
oxalinsystem enthalten. Die Ausbeuteverhältnisse hängen wieder stark von Pyrolysetemperatur und Lösungsmittel ab. Als Zwischenstufen sind ein Diradikal (38) oder ein durch



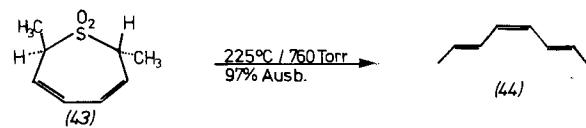
konzertierte Ringöffnung gebildetes 1,3-Dien (40) denkbar, die mit dem Cyclobutanderivat (39) im Gleichgewicht stehen.



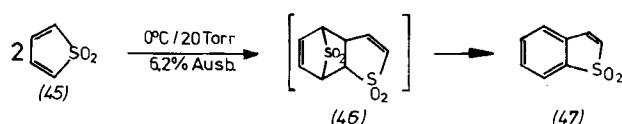
Stereochemisch einheitlich verläuft die SO<sub>2</sub>-Eliminierung bei Fünfringsulfonen ohne anelliertes aromatisches System. Die Retro-Diels-Alder-Reaktion<sup>[31, 32]</sup> von 2,5-Dimethyl-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxid (41) führt in 98% Ausbeute zum (*E,E*)-2,4-Hexadien (42)<sup>[33, 34]</sup>.



Analog öffnet sich der Ring des 2,7-Dimethyl-2,7-dihydrothiepin-1,1-dioxids (43) unter SO<sub>2</sub>-Abspaltung mit 97% Stereospezifität<sup>[35]</sup>.

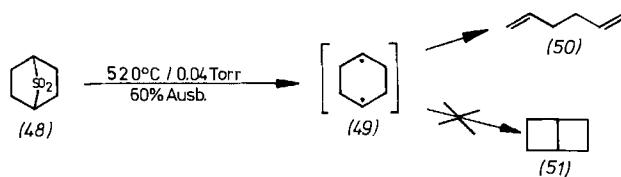


Gespannte bicyclische Fünfringsulfone sollen bei der unter sehr milden Bedingungen ablaufenden Diels-Alder-Dimerisierung zweier Thiophen-1,1-dioxid-Moleküle (45)<sup>[36, 37]</sup> mit anschließender Extrusion eines Moleküls SO<sub>2</sub> auftreten.

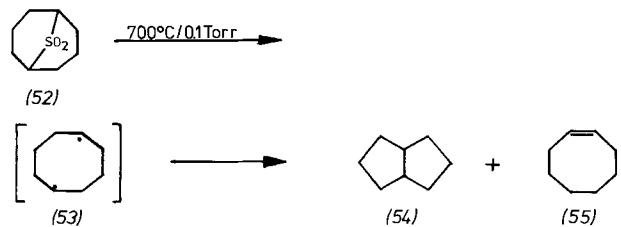


Die thermische SO<sub>2</sub>-Abspaltung aus dem bicyclischen Sulfon (48)<sup>[38]</sup> erfolgt dagegen bei wesentlich höherer Tempera-

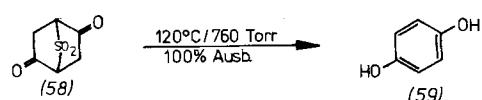
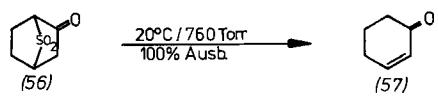
tur. Das Diradikal (49) wird als Zwischenstufe postuliert. Eine Rekombination zum stark gespannten Bicyclo[2.2.0]hexan (51) wurde nicht beobachtet.



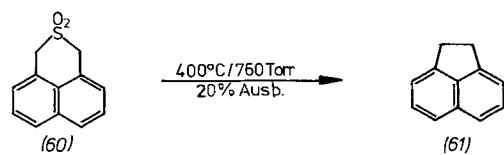
Zur Pyrolyse von 9-Thia-bicyclo[3.3.1]nonan-9,9-dioxid (52) sind noch höhere Temperaturen erforderlich<sup>[38]</sup>. Bei 700 °C/0.1 Torr entstehen 40–50% Bicyclo[3.3.0]octan (54) und 10% Cycloocten (55).



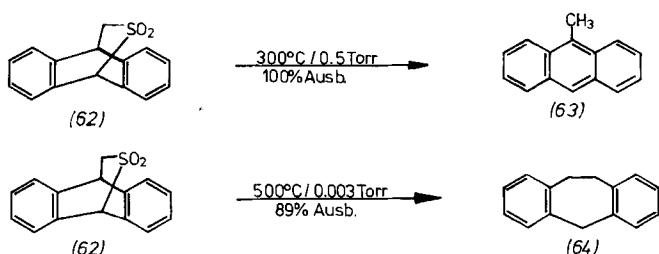
Bei 20 bzw. 120 °C spalten die bicyclischen Oxo-sulfone (56) und (58) SO<sub>2</sub> unter Bildung von 2-Cyclohexenon (57) bzw. Hydrochinon (59) ab. Es wird angenommen, daß die SO<sub>2</sub>-Eliminierung über die Enolform verläuft: Ein konzenterter Mechanismus erscheint möglich<sup>[39]</sup>.



Unter Ringverengung und SO<sub>2</sub>-Verlust fragmentiert das Sechsringssulfon (60) zu Acenaphthen (61)<sup>[40]</sup>.



Im Gegensatz hierzu kann die stark druck- und temperaturabhängige SO<sub>2</sub>-Eliminierung des bicyclischen Sulfons (62) unter Umlagerung zu (63) und unter Ringerweiterung zu (64) verlaufen<sup>[41]</sup>.

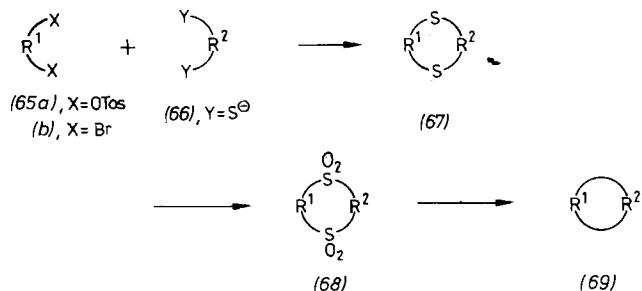


### 3. Pyrolyse mittel- und vielgliedriger cyclischer Sulfone

#### 3.1. Prinzip der Methode, Besonderheiten

In den letzten Jahren konzentrierte sich das Interesse auf Pyrolysen solcher Sulfone, die anders als Drei- bis Siebenringe zu neuen mittel- und vielgliedrigen Kohlenwasserstoffcyclen führen<sup>[42–45]</sup>. Für solche gemischt aromatisch/aliphatischen Mediacyclen waren die bekannten Synthesemethoden zu umständlich<sup>[46]</sup> oder erforderten schwer zugängliche Ausgangsmaterialien.

Die 1969<sup>[17, 42, 47]</sup> gefundene präparative Pyrolyse mittel- und vielgliedriger cyclischer Mono- und Oligosulfone eröffnete einen neuartigen, einfachen und allgemeinen Weg in die Chemie der Cyclophan-Kohlenwasserstoffe. Sulfonpyrolysen bei vielgliedrigen Systemen müssen als Schritte von Ringaufbaureaktionen gesehen werden, bei denen ausgehend von acyclischen Edukten (65) und (66) das cyclische Oligosulfid (67) als Zwischenprodukt durchlaufen wird; nach dessen Oxidation zum Oligosulfon (68) wird der gewünschte vielgliedrige Kohlenwasserstoff (69) durch Pyrolyse erhalten.



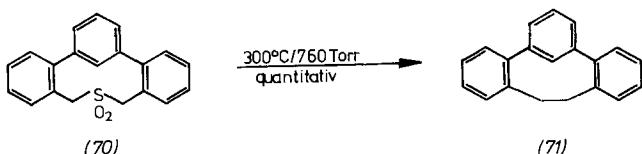
Die (Sulfon-)Pyrolyse ist hier der letzte Schritt in einer Reaktionssequenz, die auch den wichtigen Ringschluß zum cyclischen Sulfid umfaßt. Solche Synthesen unter Anwendung der Sulfonpyrolyse haben zu zahlreichen neuen Ringsystemen geführt, die u. a. neue Möglichkeiten der Untersuchung sterischer<sup>[48]</sup> und elektronischer Wechselwirkungen<sup>[49, 50]</sup> bieten.

#### 3.2. Doppelt benzylische Sulfone

Die Pyrolyse medio- und makrocyclischer Sulfone eröffnete einen direkten Weg zu substituierten, unsymmetrischen, winkelgespannten Kohlenwasserstoffringen. Zunächst beschränkte man sich auf Sulfone mit doppelt benzylisch gebundenem Schwefelatom.

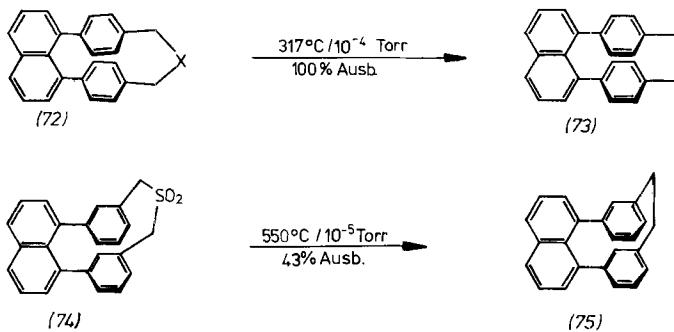
##### 3.2.1. Mono-sulfone

Die thermische Entschwefelung durch Sulfonpyrolyse wurde erstmals am Beispiel des zehngliedrigen *m*-Terphenyl-ringsystems (70)<sup>[51]</sup> in Diphenylether als Lösungsmittel oder in der Schmelze bei 300 °C durchgeführt (siehe Abschnitt 5.1 und 5.2). Die unerwartete quantitative Ausbeute am sterisch



gespannten Neunring (71) regte zu weiteren Pyrolysestudien an anderen Ringsystemen an.

Die Überbrückung des Naphthalins in 1,8-Position durch eine 1,2-Diphenylethan-Einheit in der gleichfalls gespannten Verbindung (73) gelang viel später durch Pyrolyse des Monosulfons (72a),  $X = \text{SO}_2$ <sup>[52]</sup>. Die Reaktion läßt sich auch mit dem Bis-sulfon (72b),  $X = \text{O}_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2$ , durchführen<sup>[97]</sup> (siehe Abschnitt 5.3.6).

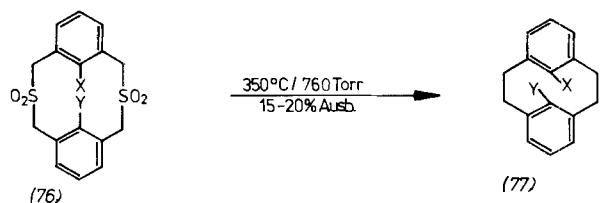


Die Ethano-Klammer kann auch in anderen Positionen angesetzt werden<sup>[53]</sup>.

### 3.2.2. Bis-sulfone

Viele Kohlenwasserstoffe mit mittel- bis vielgliedrigen Ringen konnten durch Pyrolyse von Bis-sulfonen [vgl. (68)→(69)] synthetisiert werden. Bis-sulfone (68) erhält man aus Bis-sulfiden, die durch Cyclisierung von Dibromiden oder Ditosylaten mit Dithiolaten unter Verdünnungsprinzip-Bedingungen zugänglich sind. Vor 1965 waren aromatisch/aliphatische Bis-sulfone mit zwei SO<sub>2</sub>-Gruppen im gleichen Monocyclus offenbar unbekannt. Seither ist eine große Anzahl von Bis-sulfonen beschrieben worden, deren Pyrolyseprodukte der Übersicht halber hier nach der Ringstruktur eingeteilt werden.

[2.2]Phane: Nach der ersten Bewährungsprobe im zehngliedrigen *m*-Terphenylsystem [(70)→(71)] konnten die [2.2]Metacyclophane (77)<sup>[17]</sup> 1969 durch Extrusion zweier SO<sub>2</sub>-Moleküle aus den Bis-sulfonen (76) synthetisiert werden. Nicht nur [2.2]Metacyclophan (77a) selbst, sondern auch durch intraanulare Substituenten zusätzlich sterisch gespannte Derivate wie (77b)–(77d) werden schon unter sehr einfachen Pyrolysebedingungen<sup>[42]</sup> in Ausbeuten erhalten, deren Höhe besonders beim Vergleich mit den Ausbeuten metallorganischer Synthesen<sup>[46]</sup> überrascht.

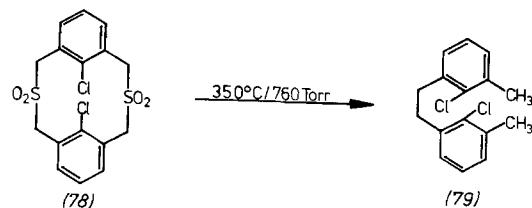


(a), X = H, Y = H; (b), X = H, Y = F;  
(c), X = F, Y = F; (d), X = H, Y = Cl

Die rasche und bequeme Darstellung solcher verschieden substituierter [2.2]Metacyclophane ermöglichte detaillierte Untersuchungen sterischer Wechselwirkungen<sup>[54]</sup> von nicht unmittelbar aneinander gebundenen Atomen<sup>[48, 55]</sup>.

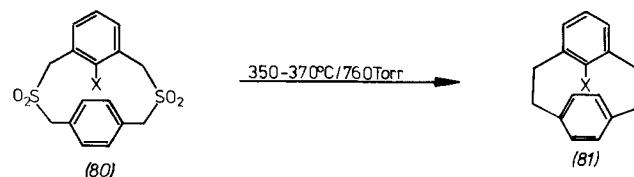
Die Pyrolyse von (78) führte bei einfachen apparativen Bedingungen unter Ringsprengung zu (79)<sup>[42]</sup>; es ist anzunehmen,

dass eine Verbesserung der Pyrolysetechnik (siehe Abschnitt 5) das gewünschte Dichlor[2.2]metacyclophan liefern wird.



Auf einen streng intramolekularen Ablauf der C=C-Knüpfung weist die Beobachtung hin, daß aus (76b) und (76d) keine Kreuzungsprodukte entstehen<sup>[42]</sup>. Der Sulfonpyrolyse-Schritt ist somit zur gezielten Synthese unsymmetrischer mehrkerniger Phane geeignet. Ein Monosulfon mit einer bereits geknüpften C=C-Bindung auf einer Seite konnte schon damals massenspektrometrisch nachgewiesen werden<sup>[47]</sup>.

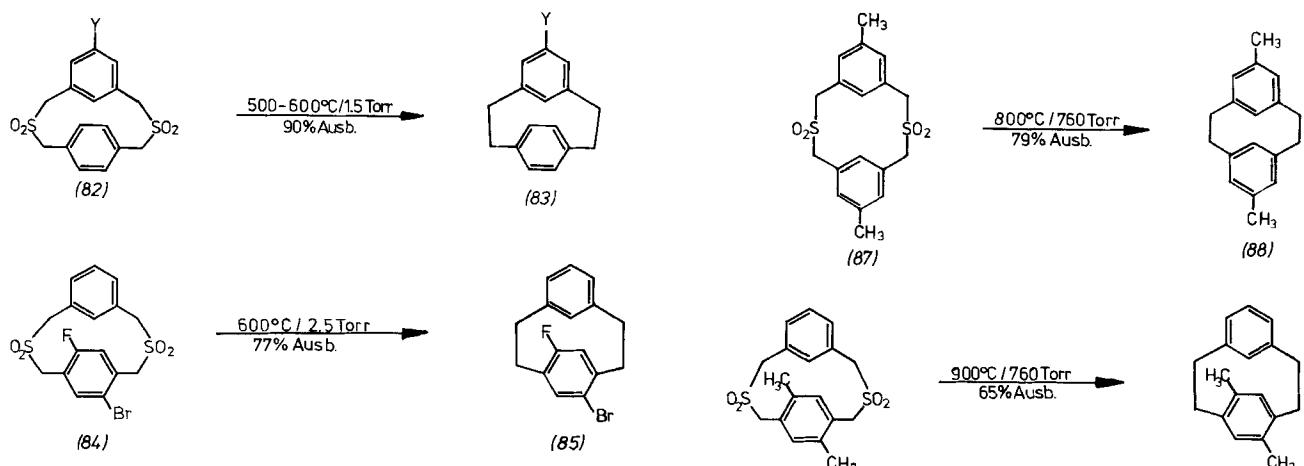
[2.2]Metacyclophan (77a) wurde später auf demselben Weg in höherer Ausbeute (64%) erhalten<sup>[56]</sup>. Dies dürfte auf verbesserte Pyrolysebedingungen (vgl. Abschnitt 5) zurückzuführen sein. Das schon auf anderen Wegen<sup>[57, 58]</sup> dargestellte [2.2]Metaparacyclophan (81a) wurde 1969 durch thermische SO<sub>2</sub>-Eliminierung aus dem Sulfon (80a) in einer einfachen Vorrichtung<sup>[17]</sup> dargestellt (siehe Abschnitt 5.3.1). Der Vorteil dieser Ringverengungsmethode gegenüber herkömmlichen Synthesewegen liegt darin, daß präparative (Gramm-)Mengen an [2.2]Metaparacyclophan (81a) rasch und vergleichsweise bequem aus einfach zugänglichen Ausgangsstoffen erhalten werden können. Als größere Mengen (81a) zur Verfügung standen, wurde die Temperaturabhängigkeit des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums beobachtet und daraus der Mechanismus der Konformationsumwandlungen abgeleitet<sup>[17, 59, 60]</sup>.



(a), X = H; (b), X = F; (c), X = CH<sub>3</sub>

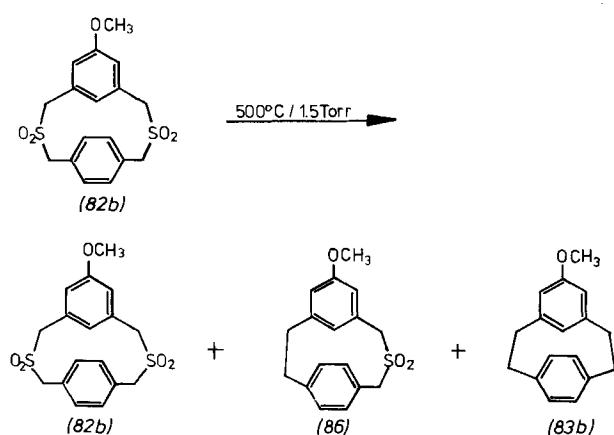
Der Vorteil der Sulfonpyrolyse-Methode zeigte sich deutlich bei Versuchen, das intraanulare Methyl-substituierte Phan (81c)<sup>[61]</sup> zu synthetisieren: Bisherige Verfahren versagten oder ergaben unbefriedigende Ausbeuten, während die thermische Zersetzung von (80c) bei 500 °C<sup>[15]</sup> in 90% Ausbeute (81c) lieferte; dadurch werden größere Mengen zugänglich. Weitere substituierte [2.2]Metaparacyclophane, die wegen der sterischen Wechselwirkungen im Inneren des Elfrings interessieren<sup>[48]</sup>, wurden analog synthetisiert<sup>[62]</sup>.

Bei der Umwandlung von (82) in (83) und von (84) in (85) wird die allgemeine Anwendbarkeit der Sulfonpyrolyse deutlich: Sie gelingt in der Regel in guten Ausbeuten mit hoher Selektivität (ohne daß Kreuzungsprodukte entstehen) auch bei Anwesenheit unterschiedlicher Substituenten und funktioneller Gruppen, die bei anderen Synthesemethoden stören (z. B. Halogene und Ester bei Reaktionen mit Organometallverbindungen) – geeignete Wahl von Temperatur und Druck vorausgesetzt.



(a), Y = F; (b), Y = OCH<sub>3</sub>; (c), Y = NO<sub>2</sub>; (d), Y = Br

Das Verhältnis der Pyrolyseprodukte von (82b) ist deutlich temperaturabhängig<sup>[58]</sup>: Pyrolyse bei 600 °C/1.5 Torr führt ausschließlich zu (83b), während bei 500 °C neben erheblichen Mengen des Ausgangssulfons (82b) und des gewünschten

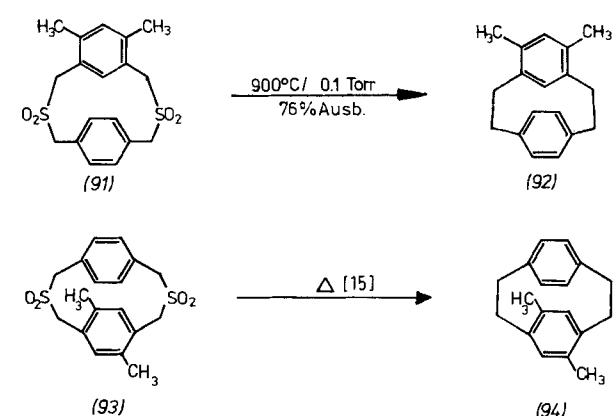


ten Phans (83b) auch Spuren des cyclischen Monosulfons (86) nachweisbar sind. Daraus wurde geschlossen<sup>[62]</sup>, daß der Verlust des einen SO<sub>2</sub>-Moleküls aus dem Mono-sulfon (86) zu (83b) schneller erfolgt als die Abspaltung der beiden SO<sub>2</sub>-Moleküle aus dem Bis-sulfon (82b). Die Autoren deuten dies als Folge der höheren Spannungsenergie des Mono-sulfons (86), verglichen mit der des Bis-sulfons (82b). Als Alternativ-Erklärung ist die Bildung der schon früher geforderten Di-radikale<sup>[2]</sup> plausibel (siehe Abschnitt 2), deren C-C-Rekombination zum Mono-sulfon so stark exotherm ist, daß dieses in einen hohen Schwingungszustand versetzt wird, wodurch eine spontane Stoßdesaktivierung unter Verlust des zweiten SO<sub>2</sub>-Teilchens erfolgt.

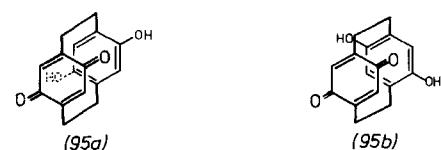
Die Synthese mehrschichtiger Phane<sup>[45, 63–65]</sup> setzt präparative Mengen an Methyl-substituierten [2.2]Phanen voraus. Die Sulfonpyrolyse erwies sich häufig als Methode der Wahl.

Beim Studium intramolekularer Charge-Transfer-Wechselwirkungen bei [2.2]Phanen war die Sulfonpyrolyse oft ein wesentlicher Syntheseschritt auf dem Weg zu intramolekulär verklammerten Chinhydronen wie (95a) und (95b)<sup>[49, 65–67]</sup>:

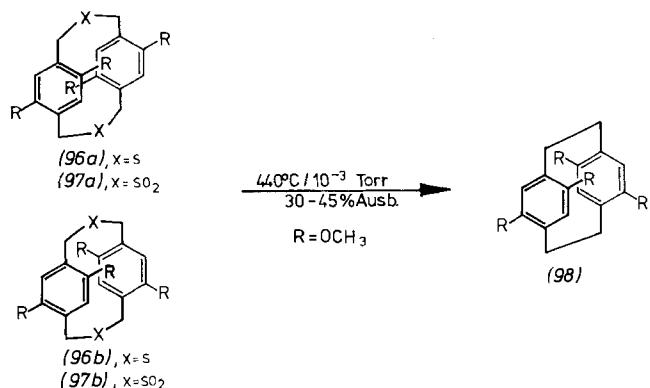
Ausgehend von den Methoxy-geschützten Dithiaverbindungen (96a, b) war die Synthese der Chinhydron-Vorstufen (98) auf zwei Wegen möglich: durch Photolyse von (96a, b) sowie durch Pyrolyse der Sulfone (97a, b). Hier er-



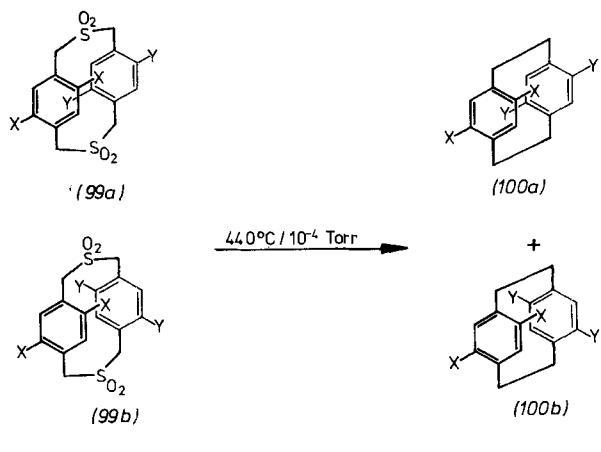
wies sich die Photolyse als ergiebigere Methode<sup>[68]</sup>. Aufschlußreich für den Pyrolysemechanismus ist die Beobach-



tung, daß jeweils nur das (chirale) Produkt (98) entsteht, unabhängig davon, ob man vom reinen (97a) oder (97b) oder einem Gemisch dieser beiden Sulfone ausgeht<sup>[67]</sup>.



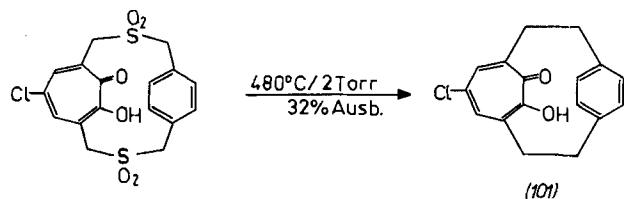
Zu anderen Ergebnissen<sup>[49a]</sup> führte die Pyrolyse von (99a, b): Man isoliert ein Gemisch von (100a, b), gleichgültig, ob (99a) oder (99b) oder ein Gemisch von beiden pyrolysiert wird. Die Ausbeute an (100a) und (100b) beträgt 1–2 bzw. 4,5–9%.



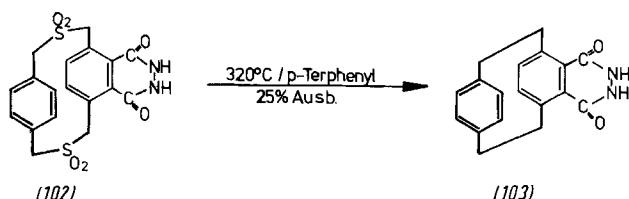
$\text{X} = \text{NO}_2, \text{Y} = \text{OCH}_3$

Die bei der Synthese von (98) und (100) erhaltenen Befunde haben Konsequenzen für den Mechanismus der Sulfonpyrolyse (siehe Abschnitt 4).

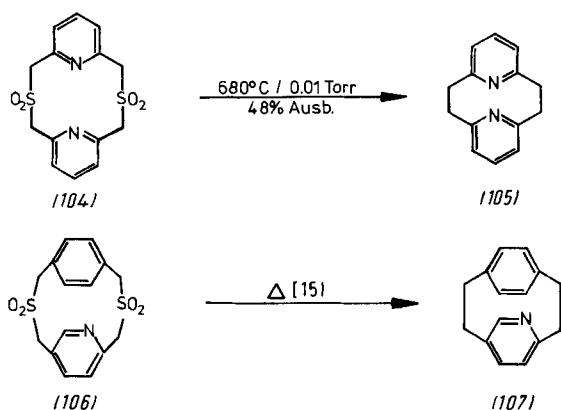
In ähnlichem Zusammenhang – der Untersuchung intramolekularer Charge-Transfer-Wechselwirkungen – wurden auch nichtbenzoide [2.2]Phane<sup>[69]</sup> wie das Tropolonderivat (101) durch SO<sub>2</sub>-Pyrolyse synthetisiert.



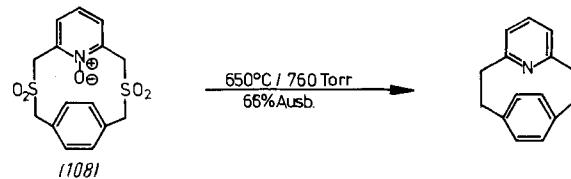
In der zwölfachen Menge *p*-Terphenyl als hochsiedendes Lösungsmittel wurde das Phan (103) dargestellt<sup>[70, 71]</sup> (siehe Abschnitt 5.1). Ohne Terphenyl entstand nur ein komplexes Produktgemisch. Dies wird mit einem matrixähnlichen Nahordnungseffekt des *p*-Terphenyls ( $K_p = 383^\circ\text{C}$ ) erklärt.



Teilweise weniger gute Ergebnisse hatten Pyrolysen von Pyridinophanen. Das Bis-sulfon (104) ließ sich unter den von Leonard<sup>[18]</sup> für offenkettige Dibenzylsulfone angegebenen Bedingungen unter Ringverengung in [2.2](2,6)Pyridinophan (105) umwandeln<sup>[72]</sup>. Die Übertragung der Curiepunkt-

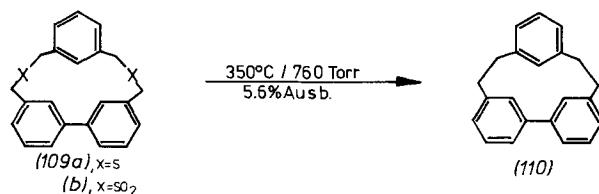


Pyrolyse des Pyridinophans (106) zu (107), das durch GC/MS-Kopplung nachgewiesen wurde, in den präparativen Maßstab bereitete Schwierigkeiten<sup>[73]</sup>.

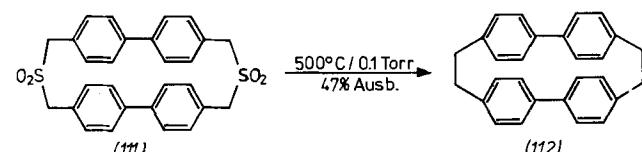


Pyridin-N-oxide wie (108) verlieren bei der Pyrolyse nicht nur zwei SO<sub>2</sub>-Moleküle, sondern auch das O-Atom am Stickstoff<sup>[74]</sup>.

*[2.2...J- und [2.n...J]Phane; Pyrolyse vielgliedriger cyclischer Sulfone mit mehr als zwei (nichtanellierten) aromatischen Ringen:* Außer zur Überbrückung zweier aromatischer (nichtanellierte) Ringe wurde die Sulfonpyrolyse zu Synthesen von Bi-, Ter-, Quater- und Quinquephenylophanen verwendet. Das mit 1,3-Benzolbis(methanthiol) überbrückte Dimethylbiphenyl (109a)<sup>[47]</sup> konnte zum Bis-sulfon (109b) oxidiert werden, das bei 350 °C pyrolysiert wurde. Dabei entstand ausschließlich der gespannte Kohlenwasserstoff (110), obwohl die (symmetrischen) Kreuzungsprodukte weniger stark gespannt wären. Es kann daher auch hier kaum eine synchrone Eliminierung zweier SO<sub>2</sub>-Moleküle unter Bildung von zwei Diradikalen stattgefunden haben. Unter den heutigen experimentellen Bedingungen wäre die Ausbeute wahrscheinlich höher<sup>[43]</sup>.



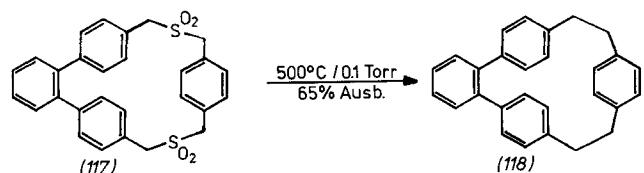
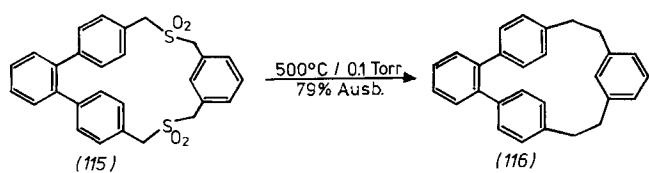
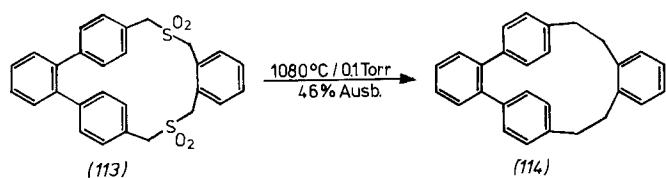
Die Synthese des [2.2](4,4')Biphenylophans (112)<sup>[43]</sup> gelang durch Pyrolyse des Bis-sulfons (111).



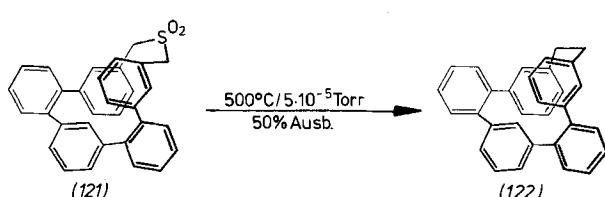
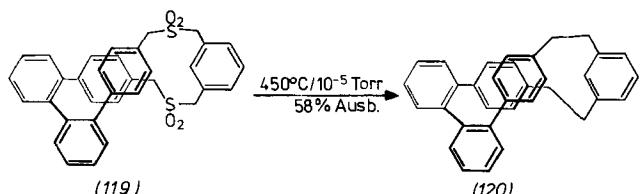
1975 konnten *o*-Xylyl-Einheiten enthaltende vielgliedrige Sulfone wie (113) mit dem gewünschten Ergebnis pyrolysiert werden. Bei sehr hohen Temperaturen (um 1000 °C) wird die unter anderen Bedingungen häufig beobachtete Dunkelfärbung und Verkohlung von (113) zugunsten der Kohlenwasserstoffbildung unterdrückt<sup>[75]</sup>. Die entsprechenden Sulfone mit *m*- und *p*-Xylylengruppen lassen sich dagegen bei den üblichen Temperaturen pyrolyseren.

Analog verläuft die Pyrolyse im doppelt benzyischen Quaterphenylensystem (119)<sup>[76]</sup> sowie im Quinquephenylsystem (121)<sup>[77]</sup>.

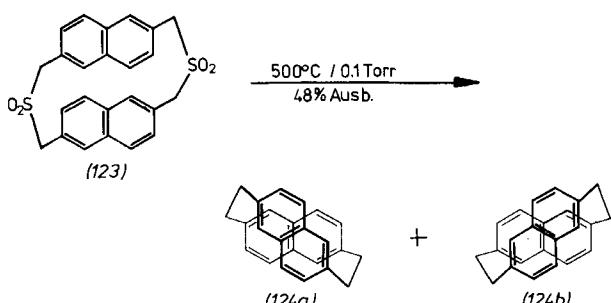
*Pyrolyse vielgliedriger cyclischer Sulfone mit anellierten aromatischen Ringen:* Auf dem Gebiet der überbrückten anellierten aromatischen Kohlenwasserstoffe hat sich die Sulfonpyrolyse als wesentliche Bereicherung erwiesen. So wurde das [2.2]Naphthalinophan (124)<sup>[43, 44]</sup> nach anderen vergebli-



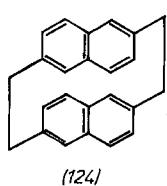
chen Syntheseversuchen durch Sulfonpyrolyse zugänglich. Von den beiden denkbaren Isomeren entstand nur das (chirale) Produkt (124a, b) [vgl. (97a, b) → (98)]. Offenbar beruht



dies darauf, daß die Spannungsenergie des chiralen (124a, b) kleiner als die des symmetrischen (achiralen) Produktes ist.

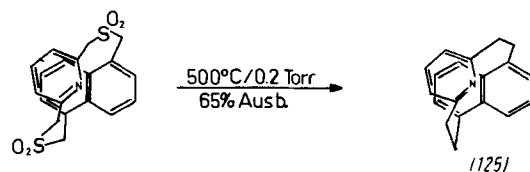


In (124a, b) stehen die  $(\text{CH}_2)_2$ -Brücken schräg zur Ebene der Naphthalinringe:

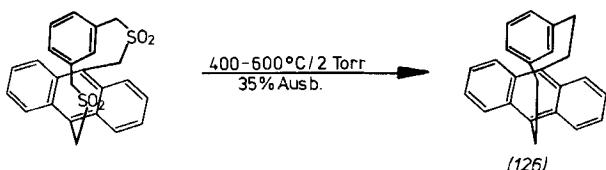


Für den Mechanismus der Pyrolyse muß angenommen werden, daß zumindest auf einer Seite des Bis-sulfons ein Diradikal mit so langer Lebensdauer entsteht, daß eine rasche Rotation des Naphthalinsystems möglich ist, wodurch das bevorzugte chirale Phan entsteht.

Zur Untersuchung von n- $\pi$ -Wechselwirkungen<sup>[78]</sup> (Amin-Aromaten-Exciplexe) wurde das Naphthalinsystem in 1,5-Stellung mit einem Pyridinring in 2,6-Position überbrückt. Die Pyrolyse dieses Bis-sulfons lieferte das gewünschte Phan (125) in 65% Ausbeute.

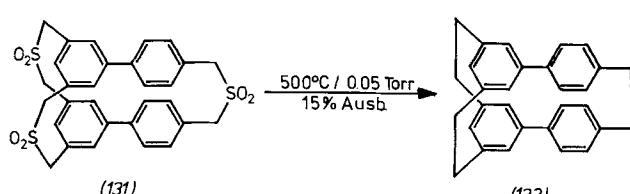
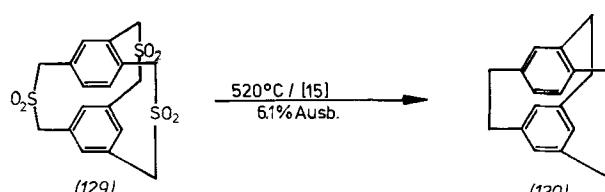
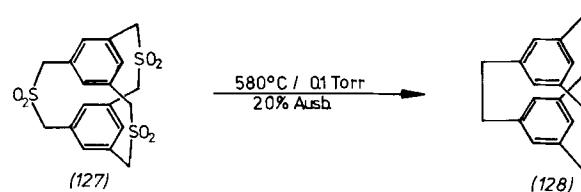


Höher kondensierte Phansysteme, z. B. Anthraceno-<sup>[74, 79]</sup> und Phenanthrenophane<sup>[43a]</sup>, wurden ebenfalls durch Pyrolyse synthetisiert.

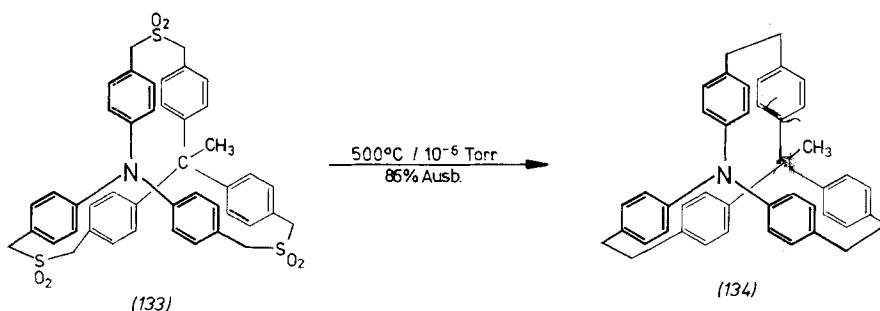


### 3.2.3. Tris-sulfone

Die wichtigsten dreifach überbrückten Benzenophane wurden durch Pyrolyse von Tris-sulfonen synthetisiert. So konnte aus dem Tris-sulfon (127)<sup>[80]</sup> das [2.2.2](1,3,5)Benzenophan (128)<sup>[81]</sup> erhalten werden. Analog wurde später das konstitutionsisomere Cyclophan (130)<sup>[82]</sup> synthetisiert. Das dreifach überbrückte [2.2.2]Biphenylophan (132)<sup>[83]</sup> entsteht ebenfalls durch Pyrolyse des entsprechenden Tris-sulfons.

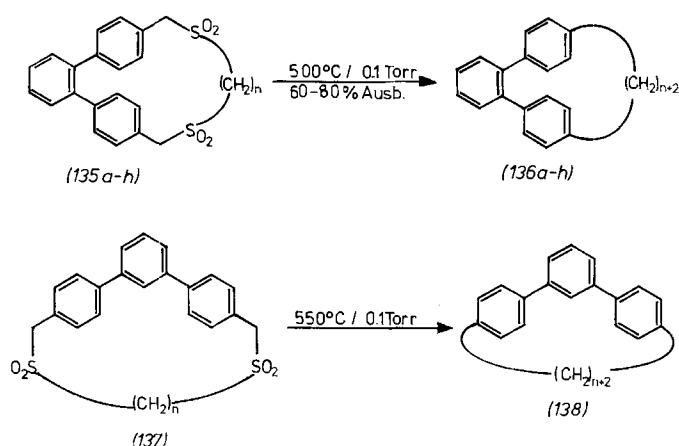


Das aus einer Triphenylamin- und einer Triphenylmethan-Einheit zusammengesetzte Tris-sulfon (133)<sup>[84]</sup> bildet bei der Pyrolyse das dreifach verklammerte Propellermolekül (134)<sup>[85]</sup>.



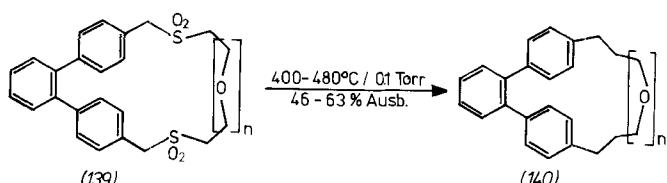
### 3.3. Halbseitig benzylische Sulfone

Bis vor einigen Jahren wurde angenommen, daß in cyclischen Sulfonen zur thermischen SO<sub>2</sub>-Abspaltung unter C-C-Rekombination auf beiden Seiten der SO<sub>2</sub>-Gruppe eine Benzylgruppierung erforderlich ist. Vor kurzem konnte gezeigt werden, daß die Benzylgruppierung wenigstens auf einer Seite entbehrlich ist und daß solche „halbseitig nicht-benzylischen Sulfone“ ebenfalls in guten Ausbeuten thermisch unter C-C-Bindungsknüpfung SO<sub>2</sub> abspalten<sup>[75]</sup>. Durch Pyrolyse halbseitig benzylischer Sulfone können auch längerkettig überbrückte Kohlenwasserstoffcyclole synthetisiert werden.

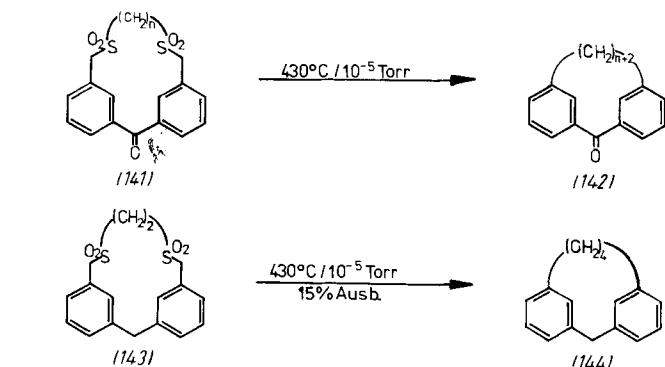


Sulfonpyrolysen dieses Typs wurden erstmals am Terphenylsystem erprobt; in (136a-h) ist n 2 bis 9, in (138) 10 bzw. 11 (Ausbeute 67 bzw. 77%)<sup>[75]</sup>.

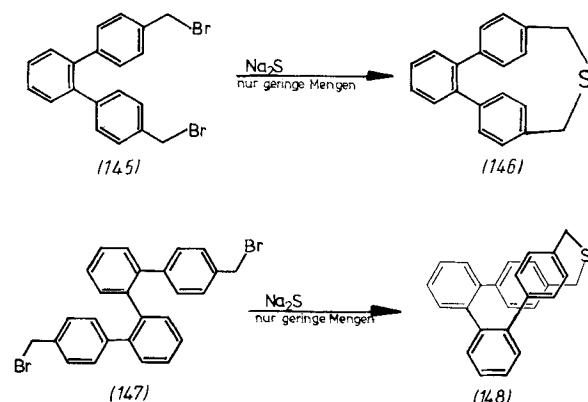
Oligoether-Strukturen in der aliphatischen Kette<sup>[75]</sup> bleiben bei der Thermolyse erhalten; dies ermöglicht Synthesen neuer lipophil/polarphiler Neutralliganden wie (140), n = 1 bis 3.



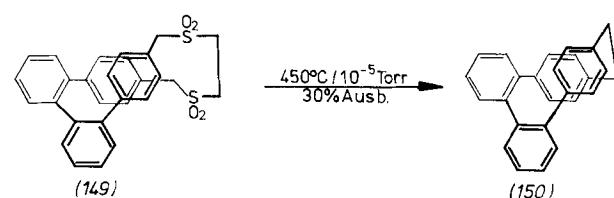
Die zu Studien der konformativen Beweglichkeit zweiflügiger molekularer Propeller benötigten überbrückten Benzophenon- und Diphenylmethan-Systeme<sup>[86b]</sup> (142), n = 2 und 3 (Ausbeute 7 bzw. 47%), und (144) werden ebenfalls durch Pyrolyse einfach benzylischer Sulfone gewonnen<sup>[86a]</sup>.



Die Cyclisierung von Benzylhalogeniden mit Na<sub>2</sub>S (oder Thioacetamid)<sup>[87]</sup> zum Monothiaphan ist oft nicht oder nur mit unbefriedigender Ausbeute möglich, wenn sich stark gespannte Ringsysteme wie (146) und (148) bilden müßten.

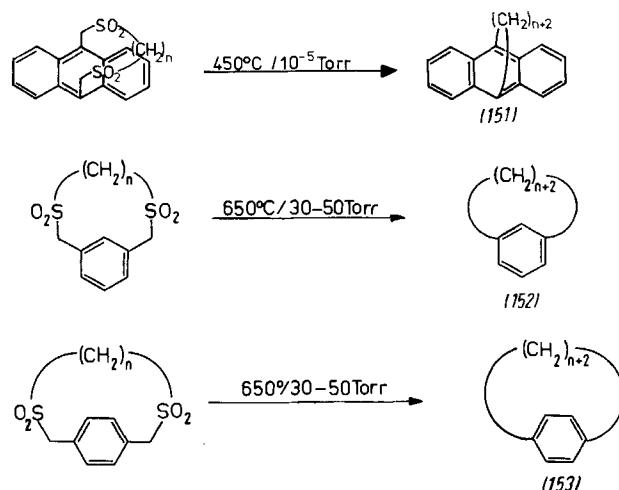


Hier bieten Cyclisierungen mit kurzkettigen Alkandithiolen zu Dithiaphanen oft einen Ausweg. Durch Überbrückung von (147) mit 1,2-Ethandithiol und Oxidation entsteht das halbseitig benzylische Bis-sulfon (149); dessen Pyrolyse ergab unter Abspaltung zweier SO<sub>2</sub>-Moleküle und der C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Einheit das Quaterphenylophan (150)<sup>[76]</sup>, das auch bei der Pyrolyse des bisher nicht erhaltenen doppelt benzylischen Monosulfons zu erwarten wäre.

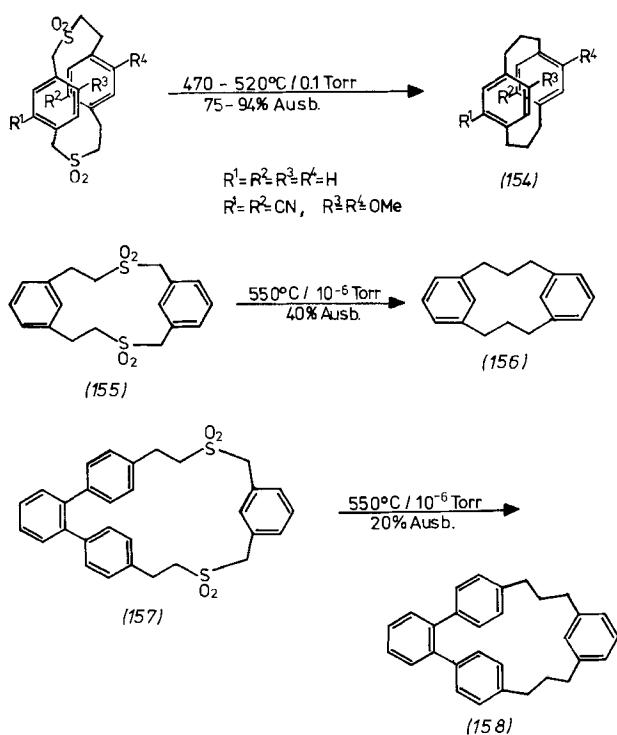


Die Abspaltung der C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Einheit wurde auch bei anderen Ethano-überbrückten Bis-sulfonen dieses Typs beobachtet<sup>[53a, 77, 88]</sup>.

Längere Alkanbrücken wurden dagegen weder aus dem Anthracen-bis-sulfon<sup>[79,89]</sup> noch aus den Benzol-bis-sulfonen<sup>[90]</sup> abgespalten; die Produkte entstanden in hohen Ausbeuten [(151), n = 8 bzw. 12 (52 bzw. 10%); (152), n = 7 bzw. 10 (53 bzw. 56%); (153), n = 8, 9, 10, 11, 12 bzw. 14 (55, 65, 66, 67, 56 bzw. 48%)].



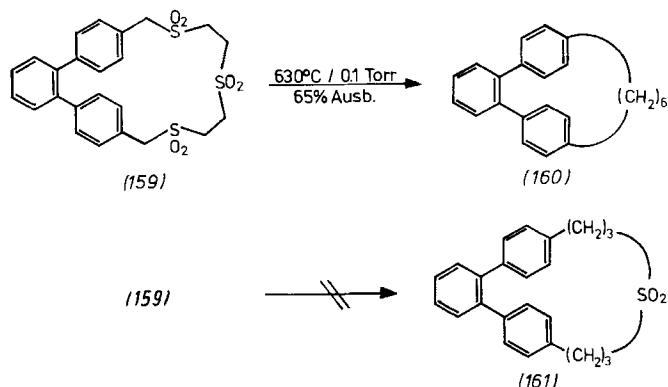
Nahezu gleichzeitig wurde um 1977 in vier Arbeitskreisen die Pyrolyse halbseitig benzylischer Sulfone zur Synthese von [3.3]Phanen wie (154), (156) und (158) genutzt<sup>[90-94]</sup>.



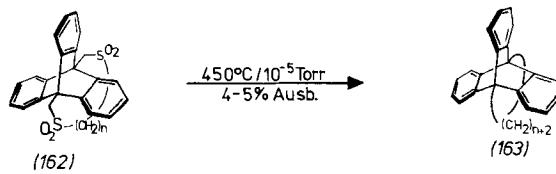
Auch zur Synthese mehrschichtiger Phane<sup>[95]</sup> wurde dieser Typ der Sulfonpyrolyse angewendet; die Ausbeuten waren zum Teil sehr hoch<sup>[96]</sup>.

### 3.4. Beidseitig nichtbenzylische Sulfone

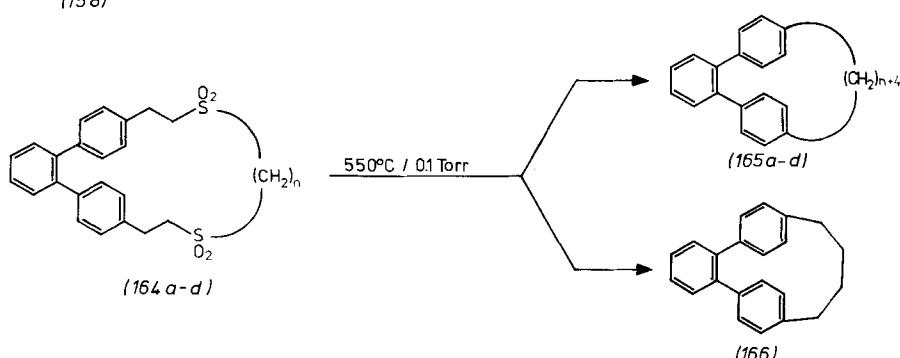
Nachdem die Pyrolyse der halbseitig benzylischen Sulfone gelungen war, wurde untersucht, ob sich nicht auch beidseitig nichtbenzylische vielgliedrige Sulfone unter C-C-Bindungsknüpfung pyrolysierten lassen. Zwei Beobachtungen in anderem Zusammenhang waren Anlaß für systematische Untersuchungen<sup>[75,79]</sup>. Die überraschend glatt verlaufende Pyrolyse des Tris-sulfons (159)<sup>[75]</sup>, das zwei halbseitig benzylständige und eine beidseitig nichtbenzylische SO<sub>2</sub>-Gruppe enthält, unter Verlust aller drei SO<sub>2</sub>-Gruppen und Rekombination aller C-Bruchstücke zum Kohlenwasserstoff (160) [= (136c)] wurde zunächst als Sonderfall angesehen.



Trotz der sterisch anscheinend ungünstigen Verhältnisse gelang auch die Pyrolyse doppelt nichtbenzylischer Sulfone des Triptycens (162) unter Bildung von (163), n = 8 und 12<sup>[79]</sup>.



Systematische Untersuchungen der Pyrolyse beidseitig nichtbenzylischer Sulfone wurden am o-Terphenylgerüst<sup>[88]</sup> vorgenommen, das sich wiederum als sehr gut geeignetes Modellsystem für Pyrolysetests erwies.



Edukt	Produkte (Ausb. [%])		
(164a), n = 2	(165a) [a]	5	(166) [d] 15
(164b), n = 3	(165b) [b]	10	(166) 7
(164c), n = 6	(165c) [c]	15	(166) 5
(164d), n = 10	(165d)	10	(166) 5

[a] (165a) ≈ (160) ≈ (136c). [b] (165b) ≈ (136d). [c] (165c) ≈ (136g). [d] (166) ≈ (136a).

Bei einigen Pyrolysen wurde auch eine Abspaltung der Alkankette beobachtet<sup>[53, 76, 77]</sup>. Es entstand allerdings immer ein Gemisch der Phane mit inkorporierter (165) und abgespaltener (166) Alkankette. Das Verhältnis der Produkte hängt u. a. von der Länge der Alkankette ab. Weitere Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit stehen noch aus<sup>[97]</sup> (vgl. Abschnitt 5.3.6<sup>[114]</sup>).

#### 4. Zum Mechanismus der Sulfonpyrolyse

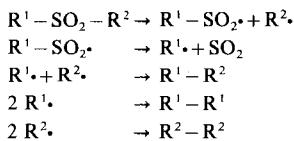
Die Mechanismen der thermischen SO<sub>2</sub>-Abspaltung sind bei weitem noch nicht vollständig geklärt. Im folgenden werden die experimentellen Befunde zusammengefaßt, die für die Diskussion benötigt werden.

Die Mehrzahl der Sulfonpyrolysen wird heute als Radikalprozeß gedeutet. Es wurden jedoch auch Mehrzentren-Übergangszustände und ionische Zwischenstufen formuliert<sup>[2, 11, 98, 99]</sup>. Eine scharfe Abgrenzung der Mechanismen ist schwierig, da das Pyrolyseergebnis von Substratstruktur, Druck, Lösungsmittel und vor allem von der Temperatur abhängt.

##### 4.1. Radikalmechanismen

###### 4.1.1. Acyclische Sulfone

Radikale wurden schon früh als Zwischenstufen bei Pyrolysereaktionen vermutet und nachzuweisen versucht<sup>[14, 18, 98, 99]</sup>. Die thermische SO<sub>2</sub>-Eliminierung aus einigen acyclischen Monosulfonen lässt sich schematisch in folgende Einzelreaktionen zerlegen:



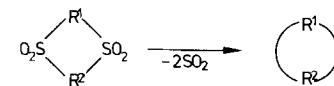
Die Rekombination der gebildeten C-Radikale führt zu einem Produktgemisch, das Hinweise auf die Entstehung der Radikale gibt<sup>[98]</sup>.

###### 4.1.2. Cyclische Monosulfone

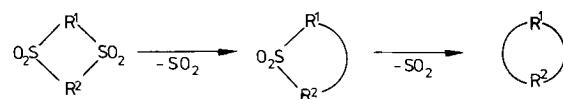
Bei Pyrolysen cyclischer Monosulfone<sup>[42]</sup> wurden Radikale als reaktive Zwischenstufe zwar bisher nicht nachgewiesen, doch erscheint ihr intermediäres Auftreten bei den angewandten Temperaturen wahrscheinlich.

###### 4.1.3. Cyclische Bis-sulfone

Zwei Radikalmechanismen sind bei der Thermolyse cyclischer Bis-sulfone denkbar<sup>[43, 44]</sup>: Beide SO<sub>2</sub>-Moleküle könnten nahezu gleichzeitig in einem Schritt („Einstufen-Mechanismus“)<sup>[43, 44]</sup> eliminiert werden, oder der Prozeß könnte



zweistufig ablaufen. Nachdem das erste SO<sub>2</sub>-Molekül eliminiert worden ist, könnte das „Diradikal“ rekombinieren, bevor die andere SO<sub>2</sub>-Gruppe das Molekül verläßt („Zweistufen-Mechanismus“)<sup>[43, 44]</sup>.



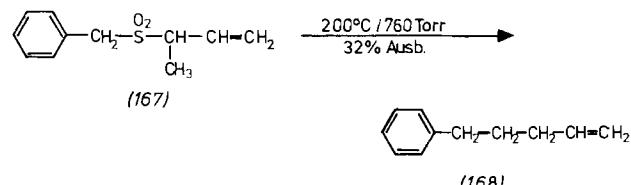
Dieser intramolekulare Ablauf wurde schon 1969 postuliert, um das Fehlen von Kreuzungsprodukten zu erklären<sup>[17, 42, 47]</sup>. Als guter Hinweis, daß einige Bis-sulfone nach diesem Zweistufen-Mechanismus SO<sub>2</sub> eliminieren, kann die Isolierung von Monosulfonen – wenn auch nur in geringen Mengen – gelten<sup>[47, 62]</sup> [vgl. Abschnitt 3.2.2, Verbindung (86)].

Der Zweistufen-Mechanismus reicht jedoch nicht aus, um alle experimentellen Befunde zu interpretieren. So läßt sich mit ihm z. B. nicht die Abspaltung von Alkanresten aus halbseitig benzylischen Bis-sulfonen wie (149) erklären<sup>[53a, 76, 77, 88]</sup>. Dieser Beobachtung wird eher der Einstufen-Mechanismus gerecht.

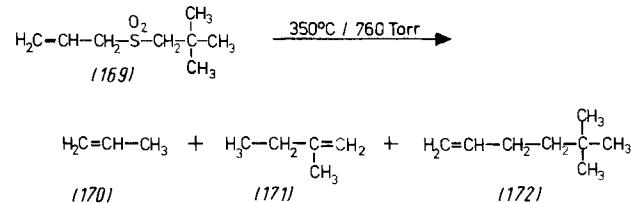
#### 4.2. Reaktionen mit Mehrzentren-Übergangszuständen

##### 4.2.1. Acyclische Monosulfone

LaCombe und Steward<sup>[14]</sup> nahmen an, daß acyclische Allylsulfone oberhalb 150 °C SO<sub>2</sub> in einer Mehrzentrenreaktion abspalten. Diese Hypothese wird durch zwei experimentelle Befunde gestützt: Erstens eliminiert Benzyl-(1-methylallyl)sulfon (167) SO<sub>2</sub> unter Bildung von 32% 5-Phenylpenten (168). Dabei wurden keine symmetrischen Produkte nachgewiesen, die auf einen Radikalmechanismus hindeuten wür-



den. Zweitens ist die Zusammensetzung des Produktgemisches bei der Pyrolyse von Allyneopentylsulfonen, z. B. der Stammverbindung (169), temperaturabhängig. Bei 350 °C entstehen neben 5,5-Dimethyl-1-hexen (172) auch größere

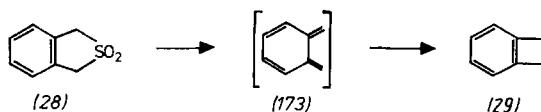


Mengen an Propen (170) und 2-Methyl-1-butene (171). Die Bildung dieser Produkte, die durch Radikale gedeutet werden kann, ließe sich möglicherweise durch Herabsetzen der Temperatur zurückdrängen.

#### 4.2.2. Cyclische Sulfone

Die thermische  $\text{SO}_2$ -Abspaltung aus *cyclischen Monosulfonen* wie (41) und (43) zu Verbindungen mit konjugiertem  $\pi$ -System kann als elektrocyclische Ringöffnung aufgefaßt werden. Dieser Sulfonpyrolyse-Typ ist damit ein Spezialfall der cheletropen Reaktionen. Bei konzertiertem Ablauf gehorcht die  $\text{SO}_2$ -Eliminierung den Woodward-Hoffmann-Regeln<sup>[31, 32]</sup>. Die charakteristischen Merkmale – eindeutiger stereospezifischer Verlauf und milde Bedingungen – weisen auf einen solchen Mechanismus hin.

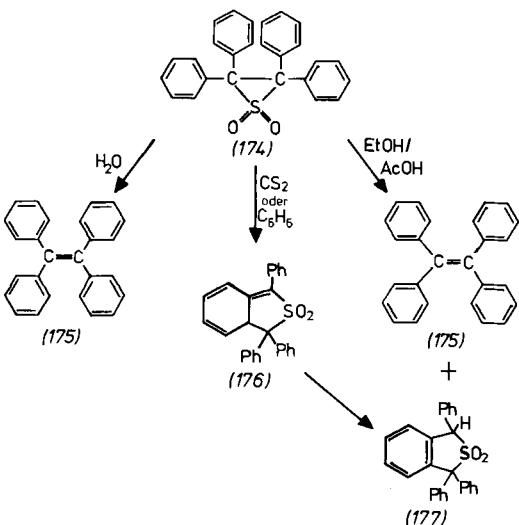
Ungesichert ist der Mechanismus der thermischen  $\text{SO}_2$ -Abspaltung aus *cyclischen aromatisch-aliphatischen Sulfonen*. Als Beispiel sei die Synthese von Dihydrocyclobutabenzol (29) nach Cava<sup>[22]</sup> angeführt (vgl. Abschnitt 2). Die Zwi-



schenstufe (173) konnte durch eine Diels-Alder-Reaktion abgefangen werden, doch sagt ihre Existenz nichts über den Ablauf der eigentlichen  $\text{SO}_2$ -Abspaltung aus. Es ist durchaus denkbar, daß hier Radikalmechanismus und Reaktion mit Mehrzentren-Übergangszustand konkurrieren. Die hohe Pyrolysetemperatur weist zwar auf Radikalbildung hin, könnte aber auch notwendig sein, um bei konzertiertem Mechanismus das aromatische System aufzuheben.

#### 4.3. Ionische Mechanismen

Als wahrscheinlich ionisch – ohne Einfluß von Basen oder Säuren als Katalysatoren – kann die Pyrolyse solcher Sulfone gedeutet werden, bei denen die  $\text{SO}_2$ -Gruppe Teil eines dreigliedrigen Rings ist<sup>[20, 100]</sup>. Ein sicherer Beweis ist schwierig, weil die meisten Thiiran-1,1-dioxide nicht isoliert werden können, sondern (gesicherte) Zwischenprodukte der baseinduzierten, nucleophilen Substitution aus  $\alpha$ -Halogen-sulfonen sind<sup>[20]</sup>. Eine  $\text{SO}_2$ -Eliminierung ausgehend von einem isolierten Thiiran-1,1-dioxid war beim Tetraphenyl-Derivat (174) möglich<sup>[100a]</sup>.



Je nach Lösungsmittel konkurrieren zwei Reaktionstypen: die  $\text{SO}_2$ -Abspaltung zum Alken und die Umlagerung ohne

$\text{SO}_2$ -Verlust. Auf einen ionischen Mechanismus weist der Befund hin, daß in polaren, ionisierenden Lösungsmitteln die Bildung von Tetraphenylethen (175) über die Umlagerung zu (177) dominiert. Ebenso könnte man die in Abschnitt 2 aufgeführten Pyrolysen von *o*-Alkyl-substituierten Diarylsulfonen (1) zu Diphenylmethanen (5)<sup>[11]</sup> als ionisch ansehen. Es wurde aber bisher keine der geforderten Zwischenstufen nachgewiesen.

#### 5. Versuchsbeschreibung ausgewählter Sulfonpyrolysen

Im folgenden werden einige typische Sulfonpyrolyse-Verfahren und -Apparaturen beschrieben. Sie sind nicht nur zur Pyrolyse dieser und anderer Sulfone unter analogen Bedingungen geeignet, sondern können prinzipiell auch auf andere Pyrolysereaktionen, etwa thermische  $\text{CO}_2$ <sup>[101, 104],  $\text{CO}$ <sup>[101, 105–107] und  $\text{N}_2$ -Abspaltungen<sup>[101, 108]</sup> angewendet werden.</sup></sup>

##### 5.1. Pyrolyse gelöster Sulfone

[2J(2,2')-*m*-Terphenylophan (71)<sup>[51]</sup>: 2.6 g (8.10 mmol) (70) werden in 7 ml Diphenylether 45 min auf 290–300 °C (Ölbadtemperatur) erhitzt. Danach wird der Diphenylether bei 12 Torr abdestilliert. Die Ausbeute an kristallinem Rohprodukt ( $\text{Fp} = 148$ –150 °C) ist quantitativ. Aus Ethanol erhält man fast farblose Blättchen ( $\text{Fp} = 153$  °C), die leicht im Vakuum sublimieren. [2,2]Paracyclophan-4,5-dicarbonsäuredihydrazid (103)<sup>[71]</sup>: Das Sulfon (102) wurde mit der zwölffachen Menge *p*-Terphenyl gemischt und bei 325 °C pyrolysiert. *p*-Terphenyl bewirkt hier offenbar einen matrixähnlichen Nahordnungseffekt, denn die Ausbeute steigt von wenigen Prozent (103) (ohne *p*-Terphenyl) auf 25% (103).

##### 5.2. Pyrolyse in der Schmelze

[2J(2,2')-*m*-Terphenylophan (71)<sup>[51]</sup>: 1.00 mg ( $3 \cdot 10^{-3}$  mmol) (70) werden im Schmelzpunktsröhrchen auf 290 °C erhitzt, wobei die Substanz unter Gasentwicklung schmilzt. Nach etwa 5 min läßt man erkalten. Die beim Reiben mit Blumendraht bei etwa 145 °C kristallisierende Masse wird wieder erhitzt; sie schmilzt jetzt bei 150 °C, auch bei Wiederholung der Schmelzpunktsbestimmung.

##### 5.3. Pyrolyseapparaturen

###### 5.3.1. Einfache Apparatur

[2,2]Metaparacyclophan (81a)<sup>[17]</sup>: 1–3 g (80a) werden in ein waagerecht gespanntes, modifiziertes Kugelrohr gefüllt und in einem elektrisch beheizten Aluminiumblock (Abb. 1) auf 350–370 °C erhitzt, wobei die Pyrolyseprodukte abdestillieren und in der kugelförmigen Erweiterung des Glasrohres erstarrten. Umkristallisation aus Chloroform/Methanol und Sublimation liefern reines (81a).

Die Ausbeute (18%) ist angesichts der besonders einfachen Methodik und des gespannten Ringsystems erstaunlich hoch. Mit den heute zur Verfügung stehenden Apparaturen<sup>[109]</sup>, durch Anlegen von Vakuum<sup>[18, 22, 43a]</sup> (die verwendeten Kugelrohre hatten einen für übliche Vakuumschläuche passenden Durchmesser) und Zerlegen des Metallblocks in bewegliche Ringöfen dürfte sich die Ausbeute steigern lassen<sup>[75]</sup>.

Dennoch wurde diese Reaktion ausgewählt, um die Unkompliziertheit der Pyrolysereaktion zu demonstrieren; kleinere Mengen [2.2]Phane lassen sich mit üblichen Mitteln auch ohne Ringofenapparaturen bequem und rasch gewinnen.

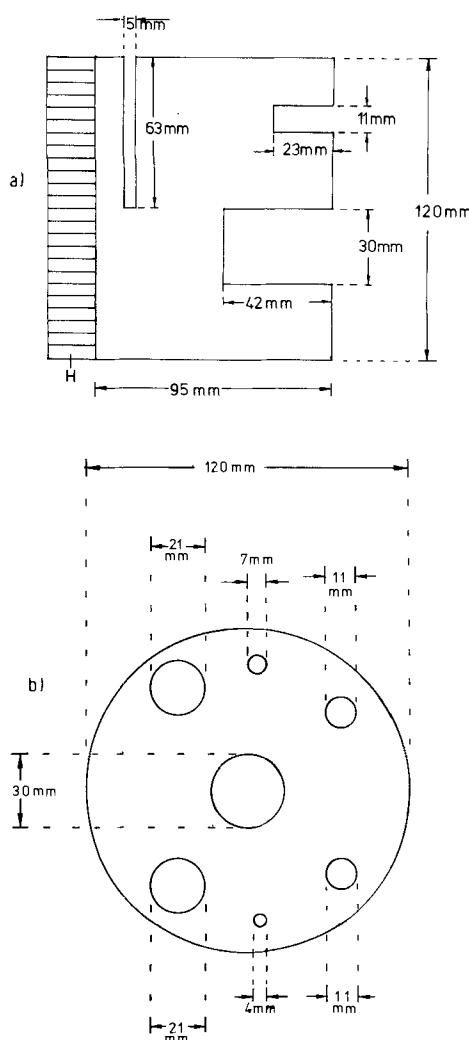


Abb. 1. Einfache Vorrichtung zur Sulfonpyrolyse nach [47] mit Originalmaßen  
a) Längsschnitt: Die elektrische Heizplatte H ist mit abnehmbaren Klammern angebracht. b) Aufsicht auf einen ähnlichen Pyrolyseofen mit Bohrungen verschiedener Durchmesser für mehrere Kugelrohre verschiedener Weite sowie für Schmelzpunktsröhren, Teströhrchen sowie Thermometer.

Die Temperatur des Metallblocks richtet man zweckmäßig nach der Sublimations- oder Zersetzungstemperatur des Sulfons, so daß dieses während oder kurz nach der Sublimation noch im Ofen pyrolysiert.

### 5.3.2. Pyrolyseapparatur für flüssige oder unzersetzt schmelzende Sulfone

**1,2-Dihydrocyclobutabenzol (29)<sup>[22]</sup>:** Das Sulfon (28) wird in einen 125 ml-Rundkolben mit Manschette, die eine Nickelchrom-Heizschlange enthält, eingeschmolzen. Über der Heizschlange ist ein Kühlfinger angebracht, der mit Aceton/Trockeneis gekühlt wird (Abb. 2). Die Apparatur wird mit  $N_2$  gespült und auf 2 Torr evakuiert. Das Sulfon wird langsam durch die elektrisch geheizte Schlange sublimiert („gas phase vacuum“-Apparatur); am Kühlfinger kondensiert das Produkt. Nach Erwärmen des festen Kondensats auf Raum-

temperatur, langsamem Druckausgleich und Destillation unter Normaldruck erhält man (29) in 60% Ausbeute als farblose Flüssigkeit vom  $K_p = 149\text{--}150^\circ\text{C}$ .

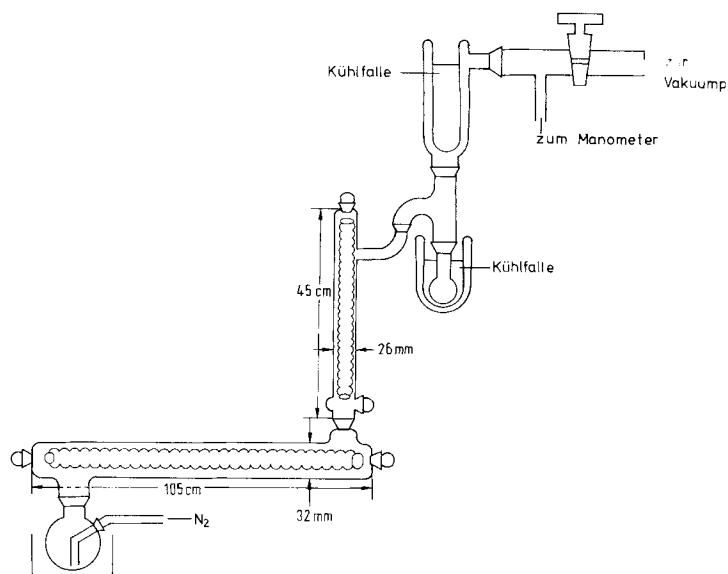


Abb. 2. Pyrolyseapparatur (einschließlich Maßangaben) nach Oliver und Ongley [28].

### 5.3.3. Pyrolyseapparaturen mit nicht bewegten Ringöfen

**Bibenzyl (19),  $R^1 = R^2 = H$ <sup>[18]</sup>:** Die Pyrolyseapparatur besteht aus einem ca. 700 mm langen Rohr mit 25 mm Durchmesser, das an einem Ende geschlossen ist. Das offene Ende ist mit einem Kühlfinger verbunden, dem zwei Kühlfallen nachgeschaltet sind. Das Rohr wird von drei elektrisch beheizbaren Öfen umschlossen. Der erste Ofen dient zur Destillation des Sulfons (Heiztemperatur  $50^\circ\text{C}$  über dem Schmelzpunkt des Sulfons), der zweite und dritte Ofen bilden die eigentliche Pyrolyseeinheit. 1.00 g (6.40 mmol) Dibenzylsulfon (18),  $R^1 = R^2 = H$ , wird in ein Keramikschiffchen gefüllt, das man an das geschlossene Ende des Rohres bringt. Bei  $650^\circ\text{C}/0.1$  Torr wird in 30 min das gesamte Sulfon in einer Ausbeute von 90% zu (19),  $R^1 = R^2 = H$ , pyrolysiert.

**[2.2](4,4')Biphenylophan (112)<sup>[43,44]</sup>:** Nach Beschicken des Schiffchens mit insgesamt 2.40 g (4.92 mmol) (111) in Portionen von 300–500 mg wird die Apparatur (vgl. Abb. 3) mit einer Öl- und Quecksilber-Diffusionspumpe auf 0.1 Torr evakuiert; durch die Kapillare leitet man einen so starken Argonstrom ein, daß dieser Druck erhalten bleibt. Nach Aufheizen des Pyrolyseofens auf  $500^\circ\text{C}$  wird der Verdampfungsofen schnell auf  $300^\circ\text{C}$  und in 2–3 h auf  $400^\circ\text{C}$  ge-

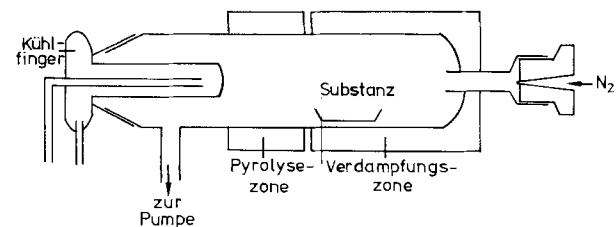


Abb. 3. Gasphasen-Vakuum-Pyrolyseapparatur nach Staab und Haenel [43, 44].

bracht. Am Kühlfinger kondensieren 1.05 g (59%) leicht gelbliches Pyrolysat, während im Schiffchen ein brauner, amorpher Rückstand bleibt. Nach Reinigen erhält man farblose Nadeln ( $F_p = 247\text{--}249^\circ\text{C}$ ).

#### 5.3.4. Apparatur mit frei beweglichen Ringöfen

[4]- bis [11](4,4'')-*o*-Terphenylophane (136*a*-*h*),  $n = 2\text{--}9$ <sup>[75b]</sup>: Für kleine Mengen (50–100 mg) Sulfon (135*a*-*h*) wird die in Abbildung 4 gezeigte Pyrolyseapparatur verwendet. Das 250 mm lange Pyrolyserohr aus Quarzglas mit einem Innen-durchmesser von 4 mm ist an einem Ende abgeschmolzen. Es mündet über eine Schraubverbindung mit Silicondichtung in ein weiteres Glasrohr, in das von der anderen Seite ein Kühl-finger hineinragt, über den die Verbindung zur Vakuum-pumpe hergestellt ist. Als Wärmequelle dienen vier Ring-öfen, die unabhängig voneinander horizontal verschiebbar auf einem Leichtmetallgestell montiert sind. Jeder Ringofen kann separat auf die gewünschte Temperatur eingestellt werden.

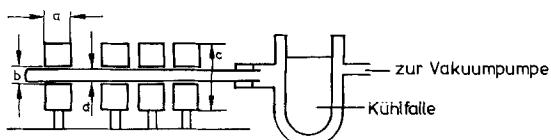


Abb. 4. Kleine Pyrolyseapparatur, schematisch [75]. Ofen: a = 10, b = 6, c = 18 mm; Quarzrohr: d = 4 mm.

Nach Einfüllen von 50–80 mg (135*a*-*h*) werden die Ring-öfen auf ca. 500 °C gebracht. In der Regel wird der erste Ringofen zum Sublimieren des Sulfons verwendet, während die dicht zusammengeschobenen restlichen drei Ringöfen gemeinsam eine Pyrolysezone von 40 mm Länge bilden. Das Pyrolyseprodukt (136*a*-*h*) schlägt sich in 60–80% Ausbeute am Kühlfinger nieder.

Der in Abbildung 5 skizzierte Pyrolyseofen unterscheidet sich nicht prinzipiell von den Öfen der Mikro-Apparatur (Abb. 4). Abgesehen von mechanischen Verbesserungen<sup>[110]</sup> ist er nur größer dimensioniert und somit für „mittelgroße“ Mengen (0.1–1 g) Sulfon besonders gut geeignet; die Ring-öfen sind elektronisch geregt und lassen sich rasch und ohne Überheizgefahr auf vorgewählte Temperaturen einstellen<sup>[111]</sup>.

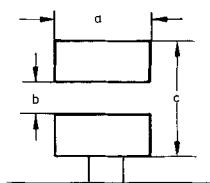


Abb. 5. Ofen der mittleren Pyrolyseapparatur, schematisch. a = 50, b = 12, c = 42 mm.

[2](2,4'')-1,1':2,1'';3'',1''':2'',1''''-Quinquephenylophan<sup>[77]</sup>: 735 mg (1.30 mmol) 2,5-Dithia[6](2,4'')-1,1':2,1'';3'',1''''-quinquephenylophan-2,2,5,5-tetraoxid werden in das 40 mm lange Quarzrohr (Durchmesser 8 mm) der mittleren Pyrolyseapparatur (Abb. 5) eingefüllt. Nach Evakuieren des Rohres mit einer Diffusionspumpe auf  $5 \cdot 10^{-5}$  Torr wird der 50 mm lange, bewegliche Ofen auf 600 °C eingestellt.

Das Sulfon pyrolysiert unter SO<sub>2</sub>- und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Verlust in 46% Ausbeute zum Phan.

[2.2]Paracyclophan<sup>[112]</sup>: Für größere Mengen Sulfon eignet sich die in Abbildung 6 gezeigte „Makro-Pyrolyseapparatur“. Auch bei dieser Apparatur können die vier kugelgelagert verschiebbar aufgehängten<sup>[111]</sup> Ringöfen in Längsrich-tung bewegt werden; ihre Temperatur lässt sich unabhängig voneinander regulieren.

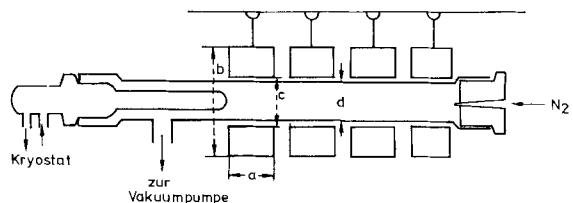


Abb. 6. Pyrolyseapparatur für größere Substanzmengen, schematisch [110]. Ofen: a = 105, b = 117, c = 27 mm; Quarzrohr: d = 25 mm.

1.00 g (2.98 mmol) 2,9-Dithia[3,3]paracyclophan-2,2,9,9-tetraoxid (99*a*), X = Y = H, werden mit 10 g getrocknetem Seesand (p. a.) vermisch und so quasi in verdünnter Form in das 140 cm lange Quarzrohr (Durchmesser 25 mm) gebracht. Die Ringöfen werden folgendermaßen eingestellt: Verdampfungsofen 380 °C, Pyrolyseofen 450 °C. Die Pyrolyse findet unter Inertgas bei einem Druck von 0.1 Torr statt. Die (nicht optimierte) Ausbeute betrug 18%.

#### 5.3.5. Kontinuierliche Sulfonpyrolyse für größere Substanzmengen<sup>[112]</sup>

Zur Pyrolyse größerer Substanzmengen mußte die Apparatur bisher nach Erkalten in der Regel geöffnet und neu be-schickt werden. Wir entwickelten eine Apparatur, bei der auch während der Pyrolyse Sulfon nachgefüllt werden kann<sup>[112]</sup>. Das Prinzip geht aus Abbildung 7 hervor. Wesentliche Bauteile sind ein senkrecht am Pyrolyserohr ange-schmolzenes Zu- und Abführungsrohr, das die Zugabe von Edukten und die Entfernung von Rückständen ohne Unter-brechung des Vakuums ermöglicht, sowie ein vakuumdichter Feststoffdosiertrichter.

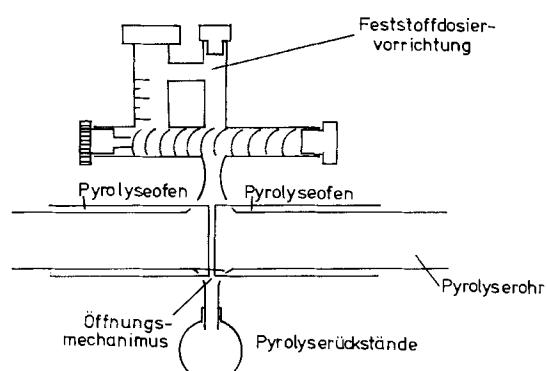


Abb. 7. Sulfonpyrolyseapparatur für kontinuierlichen Betrieb (schematisch) [112].

#### 5.3.6. Kopplung Sulfonpyrolyse/Gaschromatographie

Zur systematischen Untersuchung des Dekorporations-In-korporationsgleichgewichtes bei mit Paraffinketten über-brückten Sulfonen [vgl. z. B. (164)→(165)+(166)] war die Pyrolyse von wenigen mg eines Sulfons erforderlich. Hierzu eignet sich eine Kombination von Pyrolyseapparatur und Gaschromatograph<sup>[113]</sup>.

[2.0.0] (1,4) *Benzeno* (1,8) *naphthalino* (1,4) *benzenophan* (73)<sup>[52]</sup>: Die Apparaturen, die zur Pyrolyse des Sulfons (72b),  $X = O_2S(CH_2)_2SO_2$ , benutzt wurden<sup>[97, 114]</sup>, – kommerzielle Curiepunkt-<sup>[115]</sup> und Pyroprobe®-190-Pyrolysatoren<sup>[116]</sup> – wurden jeweils direkt mit dem Injektor eines Gaschromatographen<sup>[117]</sup> verbunden. Bei konstanter Injektortemperatur von 450–900 °C (in Intervallen von 50 °C) wurde das Sulfon durch das Septum in den Injektorraum eingespritzt. Die Pyrolyse erfolgte innerhalb von ca. 10 ms. Mit steigender Temperatur nahm die Dekorporation des  $C_2H_4$ -Fragments zu. Die Retentionszeiten der Produkte wurden mit denen authentischer Proben verglichen. Einige Pyrolysen wurden zur Prüfung im präparativen Maßstab in der in Abbildung 4 gezeigten Pyrolyseapparatur wiederholt; die Temperaturabhängigkeit der Produktverteilung erwies sich als vergleichbar. – Mit dieser Gerätekombination wurde die Pyrolyse vielgliedriger Sulfide unter Schwefeleliminierung und C—C-Bindungsknüpfung entdeckt<sup>[113]</sup>.

## 6. Ausblick

Die beschriebenen Beispiele der  $SO_2$ -Eliminierung aus Sulfonen ermöglichen es, die Bedingungen noch nicht durchgeführter Sulfonpyrolysen abzuschätzen. Analog zur  $SO_2$ -Extrusion dürften sich – vergleichbare Mechanismen vorausgesetzt – auch andere Fragmente abspalten lassen (z. B.  $CO^{[101-104]}$ ,  $CO^{[101, 105-107]}$ ,  $N_2^{[101, 108]}$ ,  $SO^{[118, 119]}$ ,  $S^{[13]}$ ). Die bequeme Variation der Pyrolysebedingungen, das lösungsmittelfreie Arbeiten und die rasche Durchführbarkeit machen diese Arbeitstechnik grundsätzlich attraktiv.

*Die eigenen Ergebnisse verdanken wir den zitierten Mitarbeitern. Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Unterstützung; Dipl.-Chem. R. Wingen für die Durchsicht des Manuskripts gedankt.*

Eingegangen am 25. Juli 1978,  
ergänzt am 2. Mai 1979 [A 278]

- [1] Hier werden nur solche Sulfone behandelt, deren Schwefelatome direkt mit zwei C-Atomen verbunden sind.
- [2] J. L. Kice in N. Kharasch, C. Y. Meyer: *The Chemistry of Organic Sulfur Compounds*. Pergamon Press, London 1966, S. 115.
- [3] J. D. London in N. Kharasch, C. Y. Meyer: *The Chemistry of Organic Sulfur Compounds*. Pergamon Press, London 1966, S. 99.
- [4] L. Field, *Synthesis* 1972, 101.
- [5] R. L. Olsen, J. O. Currie, Jr., in S. Patai: *The Chemistry of the Thiol Group*. Wiley, New York 1974, Vol. 2, S. 566.
- [6] W. E. Truce, T. C. Klingler, W. W. Brand in S. Oae: *Organic Chemistry of Sulfur*. Plenum Press, New York 1977, S. 577.
- [7] Houben-Weyl-Müller: *Methoden der organischen Chemie*. Thieme, Stuttgart 1955, 4. Aufl., Bd. IX.
- [8] E. Gibstein, E. Wellisch, O. J. Sweeting, *J. Appl. Polym. Sci.* 8, 1623 (1964).
- [9] E. Gibstein, E. Wellisch, O. J. Sweeting, *J. Org. Chem.* 29, 207 (1964).
- [10] W. Z. Heldt, *J. Org. Chem.* 30, 3897 (1965).
- [11] H. Drews, E. K. Fields, S. Meyerson, *Chem. Ind. (London)* 1961, 1403.
- [12] Umrechnungsfaktor 1 Torr = 133 Pascal.
- [13] J. B. Hendrickson, R. Bergeron, *Tetrahedron Lett.* 1973, 3609.
- [14] E. M. LaCombe, B. Steward, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 3457 (1961).
- [15] Weitere Angaben über Pyrolysebedingungen sind in der Arbeit nicht enthalten.
- [16] E. Fromm, O. Achert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 36, 534 (1903).
- [17] Vgl. F. Vögtle, *Chem. Ber.* 102, 3077 (1969).
- [18] E. C. Leonard, Jr., *J. Org. Chem.* 27, 1921 (1962).
- [19] S. W. Chow, L. A. Pilato, W. L. Wheelwright, *J. Org. Chem.* 35, 20 (1970).
- [20] N. H. Fischer, *Synthesis* 1970, 393; zit. Lit.
- [21] a) R. M. Dodson, G. Klose, *Chem. Ind. (London)* 1963, 450; b) B. M. Trost, W. L. Schinski, F. Chen, J. B. Mantz, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 676 (1971).
- [22] M. P. Cava, A. A. Deana, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 4266 (1959).
- [23] M. P. Cava, R. L. Shirley, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 654 (1960).
- [24] M. P. Cava, R. L. Shirley, B. W. Erickson, *J. Org. Chem.* 27, 755 (1962).
- [25] M. P. Cava, J. A. Kuczowski, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 5800 (1970).
- [26] M. P. Cava, R. H. Schlessinger, *Tetrahedron Lett.* 1965, 3065.
- [27] Pyrolyseapparaturen werden in Abschnitt 5 beschrieben.
- [28] J. A. Oliver, P. A. Ongley, *Chem. Ind. (London)* 1965, 1024.
- [29] E. Giovanni, H. Vuilleumier, *Helv. Chim. Acta* 60, 1452 (1977).
- [30] E. J. Moriconi, R. E. Misner, T. E. Brady, *J. Org. Chem.* 34, 1651 (1969).
- [31] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81, 797 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 781 (1969).
- [32] M. J. S. Dewar, *Angew. Chem.* 83, 859 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10, 761 (1971).
- [33] W. L. Mock, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 2857 (1966).
- [34] S. D. McGregor, P. M. Lemal, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 2858 (1966).
- [35] W. L. Mock, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 5682 (1969).
- [36] F. G. Bordwell, W. H. McKellin, D. Bablock, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 5566 (1951).
- [37] W. J. Bailey, E. W. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 1936 (1954).
- [38] E. J. Corey, E. Block, *J. Org. Chem.* 34, 1233 (1969).
- [39] I. Tabushi, Y. Tamari, Z. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* 1976, 3957.
- [40] D. H. Hunter, J. B. Stothers, *Can. J. Chem.* 51, 2884 (1973).
- [41] N. J. Hales, D. J. H. Smith, M. E. Swindles, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 981.
- [42] F. Vögtle, *Angew. Chem.* 81, 258 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 274 (1969).
- [43] Vgl. a) H. A. Staab, M. Haenel, *Chem. Ber.* 106, 2190 (1973); b) M. Haenel, H. A. Staab, *ibid.* 106, 2203 (1973).
- [44] M. Haenel, *Tetrahedron Lett.* 1977, 4191.
- [45] a) N. Kannan, T. Otsubo, Y. Sakata, S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49, 3203 (1976); b) *ibid.* 49, 3208 (1976).
- [46] F. Vögtle, P. Neumann, *Synthesis* 1973, 85, zit. Lit.
- [47] F. Vögtle, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 728, 17 (1969).
- [48] Übersicht: F. Vögtle, H. Förster, *Angew. Chem.* 89, 443 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 429 (1977).
- [49] Vgl. a) H. A. Staab, H. Haffner, *Tetrahedron Lett.* 1974, 4397; b) H. A. Staab, C. Herz, H.-E. Henke, *ibid.* 1974, 4393.
- [50] Übersicht: F. Vögtle, G. Hohner, *Top. Curr. Chem.* 74, 1 (1978).
- [51] F. Vögtle, *Chem. Ber.* 102, 1449 (1969).
- [52] W. Bieber, F. Vögtle, *Angew. Chem.* 89, 199 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 175 (1977).
- [53] a) F. Vögtle, R. Wingen, *Tetrahedron Lett.* 1978, 1459; b) analoge Überbrückung in 3',4'-Position: W. Bieber, F. Vögtle, *Chem. Ber.* 112, 1919 (1979).
- [54] F. Vögtle, L. Schunder, *Chem. Ber.* 102, 2677 (1969).
- [55] F. Vögtle, R. Lichtenhaler, *Z. Naturforsch.* 26, 872 (1971).
- [56] V. Boekelheide, P. H. Anderson, *J. Org. Chem.* 38, 3928 (1973).
- [57] D. J. Cram, R. C. Helgeson, D. Lock, R. A. Singer, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 1324 (1966).
- [58] T. Hyton, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 6887 (1968).
- [59] F. Vögtle, P. Neumann, *Chimia* 26, 64 (1972).
- [60] a) P. Neumann, Dissertation, Universität Heidelberg 1973; b) F. Vögtle, P. Neumann, *Top. Curr. Chem.* 48, 69 (1974).
- [61] V. Boekelheide, Ch. H. Tsai, *J. Org. Chem.* 38, 3933 (1973).
- [62] S. A. Sherrad, R. L. DaCosta, R. A. Barnes, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 1565 (1974).
- [63] a) D. T. Longone, H. S. Chow, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 3898 (1964); b) *ibid.* 92, 994 (1970).
- [64] a) T. Umemoto, S. Satani, Y. Sakata, S. Misumi, *Tetrahedron Lett.* 1975, 3159; b) N. Kannan, T. Umemoto, T. Otsubo, S. Misumi, *ibid.* 1973, 4537.
- [65] a) H. A. Staab, M. Zapf, A. Gurke, *Angew. Chem.* 89, 841 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 801 (1977); b) H. A. Staab, C. Herz, *ibid.* 89, 839 (1977) bzw. 16, 799 (1977).
- [66] a) W. Reばfska, H. A. Staab, *Angew. Chem.* 85, 831 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 776 (1973); b) *ibid.* 86, 234 (1974) bzw. 13, 203 (1974).
- [67] H. A. Staab, W. Reばfska, *Chem. Ber.* 110, 3333 (1977).
- [68] Vgl. J. Bruhin, W. Jenny, *Tetrahedron Lett.* 1973, 1215. Weitere Desulfurierungsmethoden siehe R. H. Mitchell, *Heterocycles* 11, 563 (1978).
- [69] N. Kato, Y. Fukazawa, S. Ito, *Tetrahedron Lett.* 1979, 1113.
- [70] K.-D. Gundermann, K.-D. Röker, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1976, 140.
- [71] K.-D. Gundermann, K.-D. Röker, *Angew. Chem.* 85, 451 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 425 (1973).
- [72] H. J. J.-B. Martell, M. Rasmussen, *Tetrahedron Lett.* 1971, 3843.
- [73] J. Bruhin, W. Jenny, *Chimia* 26, 420 (1972); vgl. [115].
- [74] V. Boekelheide, K. Galuszko, K. S. Szeto, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 1578 (1974).
- [75] a) F. Vögtle, J. Grütze, *Angew. Chem.* 87, 453 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 559 (1975); b) J. Grütze, F. Vögtle, *Chem. Ber.* 110, 1978 (1977).
- [76] F. Vögtle, M. Atzmüller, W. Wehner, J. Grütze, *Angew. Chem.* 89, 338 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 325 (1977).
- [77] F. Vögtle, E. Hammerschmidt, *Angew. Chem.* 90, 293 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 268 (1978); E. Hammerschmidt, F. Vögtle, *Chem. Ber.* 112, 1785 (1979).
- [78] M. W. Haenel, *Tetrahedron Lett.* 1978, 4007.

- [79] F. Vögtle, P. Koo Tze Mew, *Angew. Chem.* **90**, 58 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17**, 60 (1978).
- [80] F. Vögtle, Justus Liebigs Ann. Chem. **735**, 193 (1970).
- [81] V. Boekelheide, R. A. Hollins, J. Am. Chem. Soc. **95**, 3201 (1973).
- [82] a) M. Nakazaki, K. Yamamoto, Y. Miura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 206; b) *J. Org. Chem.* **43**, 1041 (1978).
- [83] F. Vögtle, G. Steinhausen, *Chem. Ber.* **111**, 205 (1978).
- [84] J. Winkel, Diplomarbeit, Universität Bonn 1977; F. Vögtle, J. Winkel, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 1561.
- [85] G. Hohner, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **110**, 3052 (1977).
- [86] a) [n.1]Paracyclophane durch Sulfonpyrolyse vgl.: A. Ruland, H. A. Staab, *Chem. Ber.* **111**, 2997 (1978). Wir danken Prof. Staab für die Zusendung des Manuskripts vor der Veröffentlichung; b) F. Vögtle, M. Atzmüller, *ibid.* **111**, 2547 (1978).
- [87] E. Hammerschmidt, W. Bieber, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **111**, 2445 (1978).
- [88] F. Vögtle, L. Rossa, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3577.
- [89] T. Otsubo, M. Kitasawa, S. Misumi, *Chem. Lett.* **8**, 977 (1977).
- [90] T. Otsubo, S. Misumi, *Synth. Commun.* **1978**, 285.
- [91] D. T. Longone, S. H. Küsefoglu, J. A. Gladysz, *J. Org. Chem.* **42**, 2837 (1977).
- [92] M. W. Haenel, A. Flatow, V. Taglieber, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1733.
- [93] L. Rossa, F. Vögtle, *J. Chem. Res. (S)* **1977**, 264; (*M*) **1977**, 3010.
- [94] Hier wurden [3.3]Phane auf anderem Wege dargestellt: T. Shimmyozu, T. Inazu, T. Yoshino, *Chem. Lett.* **7**, 1405 (1976).
- [95] T. Otsubo, T. Kohda, S. Misumi, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2507.
- [96] M. W. Haenel, A. Flatow, *Chem. Ber.* **112**, 249 (1979).
- [97] W. Bieber, Dissertation, Universität Würzburg 1979.
- [98] Die Pyrolyseprodukte von Methylsulfonen sind sorgfältig analysiert worden: a) W. K. Busfield, K. J. Ivin, *Trans. Faraday Soc.* **57**, 1044 (1961); b) W. K. Busfield, K. J. Ivin, H. Mackle, P. A. G. O'Hare, *ibid.* **57**, 1064 (1961); c) W. K. Busfield, H. Mackle, P. A. G. O'Hare, *ibid.* **57**, 1054 (1961).
- [99] A. Henglein, H. Url, W. Hoffmeister, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)* **18**, 26 (1958).
- [100] a) H. Kloosterziel, H. J. Backer, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **71**, 1235 (1952); b) H. Staudinger, F. Pfenninger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **49**, 1941 (1916).
- [101] G. Seybold, *Angew. Chem.* **89**, 377 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16**, 365 (1977); zit. Lit. Die Blitzthermolyse ist eine Gasphasenthermolyse mit besonders kurzer Verweilzeit der Substanzen in der Heizzone ( $1 \cdot 10^{-3}$  bis 1 s) und anschließendem Abkühlen auf sehr tiefe Temperaturen ( $-196^{\circ}\text{C}$ ). Sie eignet sich zum Nachweis thermolabiler Verbindungen und kurzlebiger Zwischenstufen.
- [102] E. A. Truesdale, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3777.
- [103] F. Messier, D. C. De Jongh, *Can. J. Chem.* **55**, 2734 (1977).
- [104] D. Horton, C. G. Tindall, Jr., *J. Org. Chem.* **35**, 3558 (1970).
- [105] F. W. Eastwood, persönliche Mitteilung 1979.
- [106] L. Carlson, J. P. Snyder, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 2044.
- [107] G. Schaden, *Angew. Chem.* **89**, 50 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16**, 50 (1977).
- [108] a) G. Seybold, C. Heibl, *Angew. Chem.* **87**, 171 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 248 (1975); b) H. Bock, W. Kaim, A. Semkow, H. Nöth, *ibid.* **90**, 308 (1978) bzw. **17**, 286 (1978); c) H. Bock, B. Solouki, J. Wittmann, *ibid.* **90**, 985 (1978) bzw. **17**, 932 (1978).
- [109] Zur Synthese des [2.2.2](1,3,5)Benzophenans (128) [80] wurde diese einfache Kugelrohr-Apparatur benutzt: da die Ausbeuten bei  $400\text{--}420^{\circ}\text{C}$  und Normaldruck gering waren, wurde während der Pyrolyse Wasserstrahlvakuum angelegt, wodurch sich das Verhältnis von in die Vorlage übergehendem Pyrolysat zu zurückbleibendem Verkohlungsprodukt stark erhöhen ließ. Neben dem [2.2.2]Phan wurde massenspektrometrisch 5,13-Dimethyl[2.2]metacyclophan (88) nachgewiesen.
- [110] Wir danken der Elektronik- und Feinmechanik-Werkstatt unseres Institutes für die Entwicklungsarbeiten und Verbesserungen, insbesondere Ing. W. Löhr, E. Obst und L. Kreymborg. – Schaltpläne, die neuartige Ringofenkonstruktion (Heizdrahtwicklung parallel zur Porzellanrohrachse) sowie mechanische Einzelheiten vgl. [112].
- [111] Wir danken Dr. P. Neumann für die Hilfe beim Entwurf und Bau der Apparatur.
- [112] Ausführliche Beschreibung der längsgewickelten Ringöfen und ihrer elektronischen Temperatursteuerung: F. Vögtle, P. Fornell, W. Löhr, *Chem. Ind. (London)* **1979**, im Druck.
- [113] W. Bieber, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **111**, 1653 (1978).
- [114] Weitere Untersuchungen über Dekorporations-Inkorporations-Gleichgewichte mit dieser Gerätetechnik sind im Gange.
- [115] Fa. Fischer, D-5309 Meckenheim. Solche Pyrolysen, die den Curiepunkt – eine Materialkonstante – ausnutzen, nennt man Curiepunkt-Pyrolysen. Als Proträger dient ein ferromagnetisch leitender Stab. Der plötzliche Verlust der magnetischen Eigenschaften bei Erreichen der Curie-Temperatur ermöglicht das Aufheizen des Trägerstabes mit hoher Energie innerhalb von Millisekunden, ohne daß die Temperatur überschreitet.
- [116] Chemical Data Systems, Inc., Oxford, Pennsylvania (USA). Der Heizstab besteht aus einem Platindraht, der in 600–1000 ms ein Quarzröhrchen, in dem sich die zu pyrolysiende Substanz befindet, erhitzt.
- [117] F-22, Perkin Elmer & Co., GmbH, D-7770 Überlingen. Säulen: Siliconöl OV 17/Chromosorb G, AW-DMCS, 80–100 mesh.
- [118] F. A. Davis, S. G. Yockovich, G. S. Baker, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 97.
- [119] P. Chao, D. M. Lemal, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 920 (1973).