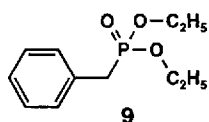


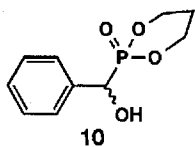
deutet. In der Tat ließ sich bei weiteren Versuchen und auch bei Wiederverwendung des Katalysators eine deutliche, irreversible Desaktivierung beobachten die nicht nur am Aktivitätsverlust, sondern auch am Rückgang der Selektivität erkennbar war. Dieser Rückgang der Selektivität zeigt sich auch bei höheren Umsätzen (> 50%). Die lange Reaktionszeit von mehreren Tagen bei einer Temperatur von 130 °C verursacht vermutlich ein langsames, aber irreversibles Sintern der ursprünglichen Hohlraumstruktur.

Es blieb zu prüfen, ob die beobachtete Aktivität und Selektivität von **A** nicht auf eine Kombination von Adsorptions- und Diffusionseffekten sowie sauren Zerfallsprodukten von **4** auf der inneren SiO₂-Oberfläche beruht. 500 mg **B** wurden mit 30 mg phosphoriger Säure imprägniert, bei 100 °C getempert und als Katalysator in der Umesterung mit dem Gemisch aus drei Alkoholen eingesetzt. Das Material war katalytisch aktiv, aber die Selektivität der Alkylesterbildung gegenüber der Phenylethylesterbildung war mit einem Wert von 1,5 deutlich geringer als die Selektivität von **A**. Die Gegenwart katalytischer Mengen Brønstedt-saurer Zentren in **A** konnte dadurch nachgewiesen werden, daß **A** in Abwesenheit von Phenylessigester die selektive Bildung von *tert*-Butylethern aus einer Mischung von *tert*-Butylalkohol, *n*-Hexanol, *n*-Octanol und 2-Phenylethanol katalysiert (140 °C im geschlossenen Gefäß). Es muß daher angenommen werden, daß phosphorsaure Zentren durch das Calzinieren von **A** bei 250 °C gebildet werden und diese wahrscheinlich für die katalytische Aktivität von **A** verantwortlich sind. Diese Annahme wird noch unterstützt durch die Beobachtung, daß weder mit **4** (zerfällt bei höheren Temperaturen in Benzaldehyd und das Hexylethylphosphit) noch mit der thermisch stabilen, spezifisch synthetisierten Verbindung **9** die katalytische Umesterung beeinflusst werden konnte (keine Inhibierung).



Extraktion von **A** im Soxhlet-Apparat mit THF, Essigsäure und Wasser führt zur vollständigen Desaktivierung.

Aufgrund der hohen Mikroporosität dieser Kieselgele mußte geklärt werden, ob die beobachtete Selektivität nicht aus Transportphänomenen (unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeit, unterschiedliche Adsorption) der Alkohole durch die Mikroporen resultiert. Falls Transportphänomene die Verursacher der Selektivität sind, sollte eine Erhöhung der Partikelgröße nicht nur die effektive Reaktionsgeschwindigkeit reduzieren, sondern auch die katalytische Selektivität erhöhen oder zumindest verändern. Ein Versuch mit sehr großen Katalysatorteilchen (> 500 µm) führte zwar zur erwarteten Reduktion der Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 10, die beobachtete Selektivität (Alkylesterbildung 8–9mal schneller als die Phenylethylesterbildung) blieb jedoch im gleichen Bereich wie bei den Versuchen mit fein gemahlenem Katalysator. In der Zwischenzeit war ein auf gleiche Weise hergestellter Katalysator verfügbar, der analog **A**, aber mit einem anderen Übergangszustands-Analogon **10** für eine Lactonisierungsreaktion hergestellt worden war^[11]. Dieser Katalysator, der ebenso mikroporös ist wie **A** (Porenverteilungsmaximum 10 Å), wurde für die Umesterungsreaktion getestet. Er ist zu **A** vergleichbar aktiv, die erzielte Selektivität lag jedoch mit einem Faktor von 1,5 im gleichen Bereich wie die des mit Phosphorsäure imprägnierten **B**. Offensichtlich ist die beobachtete Selektivität der Umesterungsreaktion nur durch ein Kieselgel mit Hohlräumen, die strukturgekomplementär zu **4** sind, erzielbar.



Die Untersuchungen weisen darauf hin, daß die beobachtete Katalyse mit Siliciumdioxid auf das Zusammenwirken eines aktiven Brønstedt-Zentrums mit dem selektionierenden Hohlraum zurückzuführen ist. Es scheint, daß wir auf völlig anderem Wege einen selektiven Katalysator hergestellt haben, der in seiner Wirkungsweise – Kombination von sauren Zentren und „selektiven“ Hohlräumen („footprint“) – den Katalysatoren von Morihara gleicht, aber in der Selektivität diesem deutlich überlegen ist. Wir haben damit gezeigt, daß diese Art der Katalysatoren nicht einmalig ist, sondern diese auch auf anderen Wegen hergestellt werden können. Wie die, für die Selektivität verantwortlichen Hohlräume im Siliciumdioxid aufgebaut sind, wo die aktiven Zentren sitzen und wo die Grenzen der Anwendbarkeit, Selektivität, Aktivität, Belastbarkeit und Verbesserbarkeit solcher Materialien liegen, muß in weiteren Untersuchungen geklärt werden. Die thermische und Langzeitstabilität dieser Hohlräume muß für praktische Anwendungen noch deutlich verbessert werden. Bemerkenswert ist, daß schon in so einfachen Verbindungen wie Siliciumdioxid die Raumerfüllung eines organischen Moleküls so präzise abgedrückt werden kann, daß das Material zwischen Phenyl- und Naphthyl- oder Octyl- und Phenylethyl- zu unterscheiden vermag, und dieser Abdruck auch bei Temperaturen bis 250 °C erhalten bleibt. Dies weist darauf hin, daß in Gläsern Hohlraumstrukturen mit molekularer Auflösung erzeugt werden können.

Eingegangen am 2. April,
veränderte Fassung am 9. November 1993 [Z 5974]

- [1] P. G. Schultz, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1336; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1283; R. A. Lerner, S. J. Benkovic, P. G. Schultz, *Science* **1991**, *252*, 659; P. G. Schultz, K. Shokat, *Welch Symp. Proc.* **1991**, *19*.
- [2] K. M. Shokat, M. K. Koo, T. S. Scalan, L. Kochersperger, S. Yonkovich, S. Thaisrivongs, P. G. Schultz, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1296.
- [3] G. Wulff, M. Minarik, S. Schauhoff, *GIT* **1991**, *10*; G. Wulff, G. Kirstein, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 684.
- [4] G. Vlatakis, L. I. Anderson, R. Müller, K. Mosbach, *Science* **1993**, *361*, 645.
- [5] K. Morihara, S. Kurihara, J. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 3991.
- [6] K. Morihara, M. Kurokawa, Y. Kamata, T. Shimada, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 358.
- [7] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel-Science*, Academic Press, New York, **1990**; H. Dislich, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 363.
- [8] P. Nylén, *Sven. Kem. Tidskr.* **1936**, *48*, 2.
- [9] M. Kluba, A. Zwierzak, *Synthesis* **1978**, 134.
- [10] F. Texier-Boullet, A. Foucaud, *Synthesis* **1982**, 165.
- [11] J. Heilmann, W. F. Maier, unveröffentlichte Ergebnisse.

2*H*,5*H*-Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]bisthieth – ein hochreaktives Bisdien-System**

Herbert Meier* und Axel Mayer

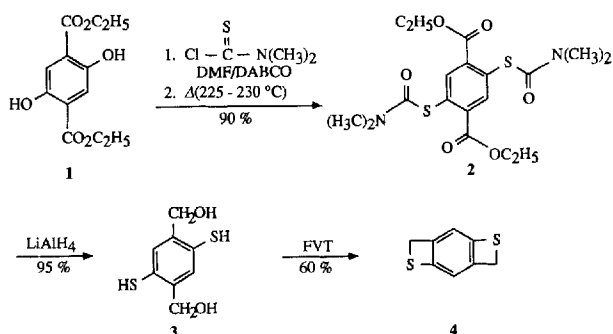
Starre Moleküle mit zwei oder mehr 1,3-Dien-Einheiten sind von großem Interesse für den Aufbau von band- und sternförmigen Strukturen durch repetitive Cycloadditionen^[1]. Die Auswahl der grundsätzlich dafür in Frage kommenden Verbindungen ist klein, und sie wird noch erheblich eingeschränkt durch unbefriedigende Reinausbeuten bei ihrer Herstellung oder durch ein zu geringes Reaktionsvermögen.

[*] Prof. Dr. H. Meier, Dipl.-Chem. A. Mayer
Institut für Organische Chemie der Universität
J.-J.-Becher-Weg 18–22, D-55099 Mainz
Telefax: Int. + 6131/39-5396

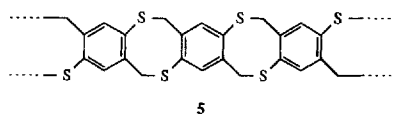
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Angeregt durch die hohe Reaktivität von 2*H*-Benzo[*b*]thiet gegenüber einer Vielzahl von Dienophilen und Heterodienophilen^[2] haben wir die Synthese von 2*H*,5*H*-Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]bisthiet (4,9-Dithiatricyclo[6.2.0.0^{3,6}]deca-1,3(6),7-trien) **4** in Angriff genommen.

2,5-Dihydroxyterephthalsäurediethylester **1** wird bei Raumtemperatur in Gegenwart von DMF/DABCO mit *N,N*-Dimethylthiocarbamoylchlorid umgesetzt^[3,4]. Der dabei quantitativ anfallende zweifache Thiocarbamidsäure-*O*-ester lagert sich beim Erhitzen in Diphenylether im Sinn einer Newman-Kwart-Reaktion^[5] in den zweifachen Thiocarbamidsäure-*S*-ester **2** um. Bei der Reduktion von **2** mit LiAlH₄ werden alle vier funktionellen Gruppen erfaßt, und man erhält in 95 % Ausbeute 2,5-Dimercapto-1,4-phenyldimethanol **3**. Blitzvakuumthermolyse (FVT)^[6] ergibt daraus die Zielverbindung **4**, einen farblosen Festkörper, der sich oberhalb von 160 °C unter Verpuffung zersetzt^[7].

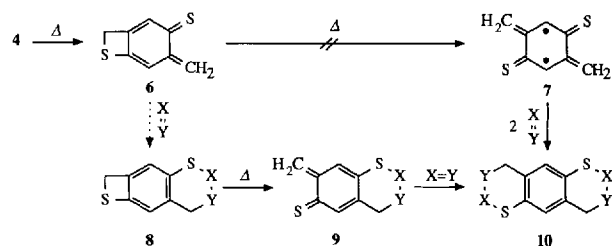


Der Vierring des 2*H*-Benzo[*b*]thiets läßt sich leicht thermisch oder photochemisch öffnen, und es entsteht ein hochreaktives 8*π*-Elektronensystem. In Abwesenheit von Reaktionspartnern tritt bei thermischer Reaktionsführung eine Dimerisierung ([8*π* + 8*π*]-Cycloaddition) zu 6*H*,12*H*-Dibenzo[*b,f*][1,5]dithiocin auf^[2]. Aus **4** bildet sich demgemäß ein Polymer, dem die Bandstruktur **5** zugeordnet werden kann. Disulfid-Brücken lassen sich ausschließen. Im IR-Spektrum (in KBr) erkennt man eine Absättigung der Kettenenden durch das in Spuren vorhandene Wasser. In untergeordnetem Maß können aus Benzo[*b*]thiet auch höhere Cyclooligomere entstehen^[2] – eine Variante, die hier noch genauer zu untersuchen ist.

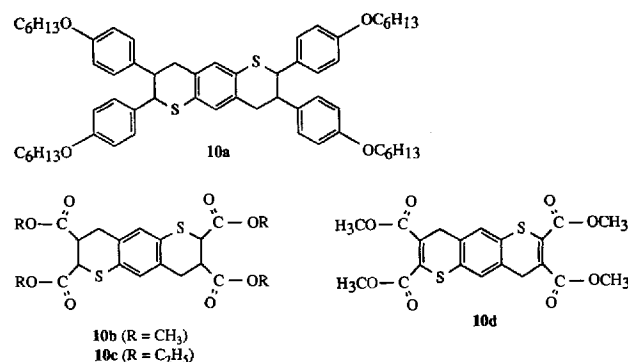


Mit 2*π*-Komponenten X = Y geht **4** die Reaktionssequenz **4** → **6** → **8** → **9** → **10** ein, die aus alternierenden Ringöffnungen und [8*π* + 2*π*]-Cycloadditionen besteht. Eine doppelte Ringöffnung **4** → **6** → **7** ist bei thermischer Reaktionsführung (Toluol, 90 °C) auszuschließen. (Das energiereiche Diradikal **7** oder der entsprechende Bicyclus 3,6-Dimethylenbicyclo[2.2.0]hexan-2,5-dithion könnte jedoch bei photochemischer Ringöffnung mit intensivem Laserlicht oder unter Matrixbedingungen realisierbar sein.)

Selbst wenig reaktive Komponenten X = Y wie z.B. (*E*)-Stilbene addieren sich glatt an **6** und **9**. Das 2:1-Addukt **10a**^[8] entsteht aus **4** und (*E*)-1,2-Bis(4-hexyloxyphenyl)ethen in 40 %



Ausbeute. Aus Fumarsäuredimethylester bildet sich **10b**^[9] (≥ 90 %) und aus Maleinsäurediethylester **10c**^[10] (68 %). Die Untersuchung der Stereochemie ergibt bei **10a**–**c** stets eine *trans*-Stellung der Substituenten an den Thiopyranringen; d.h. aus den (*E*)-konfigurierten Olefinen entstehen, wie erwartet, Cycloaddukte mit *trans*-Konfiguration – aus dem (*Z*)-konfigurierten Maleinsäurediester entsteht jedoch auch das Di-*trans*-Addukt mit hoher Stereoselektivität^[11]. Die stereogenen Zentren von **10a**–**c** zeigen über den Benzolring hinweg keine erkennbare Wechselwirkung, d.h. die Di-*trans*-Produkte setzen sich aus 1:1-Verteilungen je einer chiralen C₂- und einer achiralen C₁-Konfiguration zusammen^[12].



Mit Acetylendicarbonsäuredimethylester wird das 2:1-Addukt **10d**^[13] (68 %) isoliert. Das Rohprodukt dieser Umsetzung enthält außerdem Cycloaddukte, deren Zusammensetzung einem Verhältnis Alkin:Benzo[*b*]thiet von 2:2, 2:3 und 3:3 entspricht, was den Aufbau von Bandstrukturen belegt.

Wegen der extrem hohen Reaktivität von Benzothiet mit nahezu allen Doppelbindungssystemen (C=C, C=N, C=O, N=N, N=O etc.)^[2] ist das Bisthiet **4** darüber hinaus interessant für thermische und photochemische Vernetzungen von Polymeren.

Das zu **4** analoge carbocyclische System, das zuerst von Cava et al.^[14] synthetisierte Tricyclo[6.2.0.0^{3,6}]deca-1,3(6),7-trien, hat eine sehr viel höhere Aktivierungsenergie für die Vierringöffnung und kommt für repetitive Cycloadditionen kaum in Frage. Bei der Pyrolyse unter optimierten Bedingungen^[15] bildet es „Gürtel-Strukturen“, deren Auftreten bei **4** bisher nicht nachzuweisen war.

Eingegangen am 6. September 1993 [Z 6340]

- [1] A.-D. Schlüter, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **1990**, 38, 8, zit. Lit.; F. H. Kohnke, J. P. Mathias, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Adv. Mater.* **1989**, 101, 1129; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater.* **1989**, 28, 1103, zit. Lit.
- [2] H. Meier, K. Saul, D. Jacob, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 313; K. Saul, H.-L. Eckes, D. Jacob, H. Meier, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 775; H. Meier, K. Saul, R. Mengel, H.-P. Niedermann, *J. Heterocycl. Chem.* **1991**, 28, 843; M. Schmidt, H. Meier, S. A. Saleh, *ibid.* **1991**, 28, 573; M. Schmidt, H. Meier, H.-P. Niedermann, R. Mengel, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1143 und jeweils zit. Lit.
- [3] H.-J. Kurth, U. Kraatz, F. Korte, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 2419.

- [4] L. Field, P. R. Engelhardt, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3647.
- [5] M. S. Newman, H. A. Karnes, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 3980; H. Kwart, E. R. Evans, *ibid.* **1966**, *31*, 410; vgl. auch A. Schönberg, L. von Vargha, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1930**, *63*, 178.
- [6] 750°C/10⁻³ Torr. Am Ende der Pyrolysezone kann es zur Bildung geringer Mengen von **5** kommen, wenn der Weg bis zur Kühlfalle nicht beheizt wird.
- [7] **4**: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.22 (s, 4H, CH₂), 6.57 (s, 2H, Aryl-H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 36.1 (CH₂), 116.6 (CH), 137.0/138.6 (C_q).
- [8] **10a**: Schmp. 121 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.91 (t, 12H, CH₃), 1.30 (m, 24H, CH₂), 1.72 (m, 8H, CH₂), 2.97 (m, 2H, 4-H, 9-H), 3.11 (m, 2H, 4-H, 9-H), 3.22 (m, 2H, 3-H, 8-H), 3.84 (t, 8H, OCH₂), 4.46 (d, ³J = 9.9 Hz, 2H, 2-H, 7-H), 6.68 (m, 8H, Aryl-H), 6.91 (m, 4H, Aryl-H), 6.93 (s, 2H, 5-H, 10-H), 7.08 (m, 4H, Aryl-H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.0 (CH₃), 22.6/25.7/29.2/31.6 (CH₂), 39.0 (C-4, C-9), 47.0 (C-3, C-8), 52.0 (C-2, C-7), 67.9 (OCH₂), 114.2/114.4/125.9/128.4/129.4/(Aryl-CH), 130.3/132.3/133.8/135.0/157.7/158.2 (C_q). Einige Signale sind verdoppelt, was die Entstehung von Diastereoisomeren beweist.
- [9] **10b**: Schmp. 137 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.81 (m, 2H, 4-H, 9-H), 3.05 (m, 2H, 4-H, 9-H), 3.20 (m, 2H, 3-H, 8-H), 3.72 (4s, 12H, OCH₃), 4.316 (d, ³J = 8.35 Hz, 2H, 2-H, 7-H)/4.318 (d, ³J = 8.37 Hz, 2H, 2-H, 7-H), 6.98 (s, 2H, 5-H, 10-H)/6.99 (s, 2H, 5-H, 10-H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 31.69 (C-4, C-9)/31.74 (C-4, C-9), 42.4 (C-3, C-8)/42.5 (C-3, C-8), 43.6 (C-2, C-7)/43.7 (C-2, C-7), 52.5/52.9 (OCH₃), 127.2 (Aryl-CH), 128.8/128.8/133.7/134.0 (C_q), 171.2/171.3/172.8/172.8 (CO).
- [10] **10c**: Schmp. 94 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.23 (m, 12H, CH₃), 2.81 (m, 2H, 4-H, 9-H), 3.04 (m, 2H, 4-H, 9-H), 3.15 (m, 2H, 3-H, 8-H), 4.10 (m, 8H, OCH₂), 4.29 (d, ³J = 8.4 Hz, 2H, 2-H, 7-H), 6.98 (s, 2H, 5-H, 10-H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.0 (CH₃), 31.8 (C-4, C-9), 42.5 (C-3, C-8), 43.9 (C-2, C-7), 61.4/61.9 (OCH₂), 127.1 (Aryl-CH), 128.8/133.9 (C_q), 172.4/172.4 (CO). Einige Signale sind verdoppelt.
- [11] Vgl. dazu H. Meier, H.-L. Eckes, H.-P. Niedermann, H. Kolshorn, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1040; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1046.
- [12] Diese Symmetrien erfordern eine schnelle Inversion der Thiopyranringe, wie sie bei Raumtemperatur in der Kernresonanzspektroskopie beobachtet wird.
- [13] **10d**: Schmp. 179 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.62 (s, 4H, 4-H), 3.79 (s, 6H, OCH₃), 3.84 (s, 6H, OCH₃), 7.23 (s, 2H, 5-H, 10-H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 33.2 (C-4, C-9), 52.7/53.2 (OCH₃), 125.9 (C-5, C-10), 127.5/130.5/131.7/131.7 (C-2, C-3, C-4a, C-5a, C-7, C-8, C-9a, C-10a), 164.8/165.0 (CO).
- [14] M. P. Cava, A. A. Deana, K. Muth, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2524.
- [15] H. C. Kang, A. W. Hanson, B. Eaton, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1979.

... meine
**ANGEWANDTE
CHEMIE**
gehört zu mir !



Nietrich K., Prof. Dr., Extraordinarius,
außerordentlichen Gedanken nachgehend
Exemplars der **ANGEWANDTEN** ganz
während der Lektüre seines persönlichen

Bestellen auch Sie gleich Ihr
persönliches Abonnement der Angewandten!
Anruf beim VCH-Leserservice genügt:
0 62 01/ 606-199 (Fax -117).

