

Adamantan als Baustein neuer Araliphane Synthese, Spektroskopie und Kristallstrukturen

Joachim Dohm^a, Martin Nieger^b, Kari Rissanen^c und Fritz Vögtle^{a*}

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn^a,
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1 (F.R.G.)

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn^b,
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1 (F.R.G.)

Department of Chemistry, University of Jyväskylä^c,
Kyllikinkatu 1–3, SF-40100 Jyväskylä (Finnland)

Eingegangen am 19. September 1990

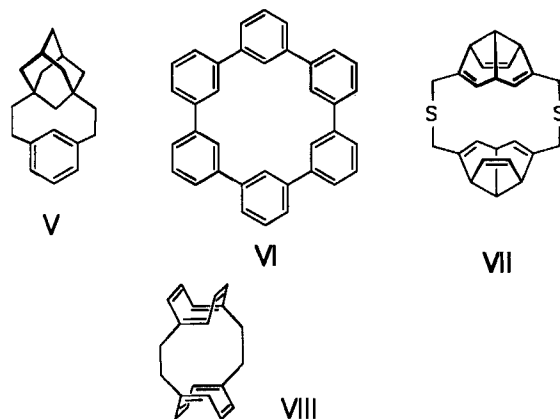
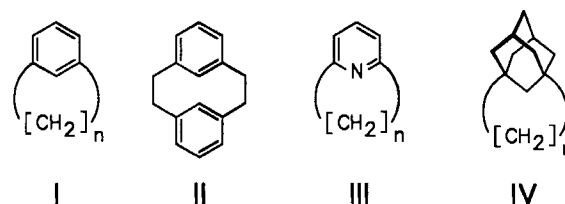
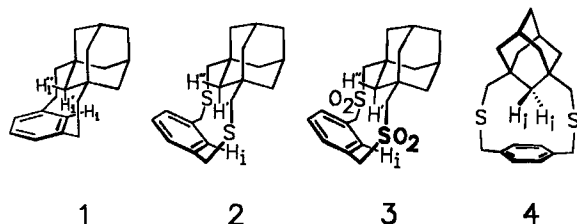
Key Words: Adamantane / Adamantanophanes / Cyclophanes / Medium-membered rings / Sulfone pyrolysis / Phanes

Adamantane as a Building Block of New Araliphanes – Synthesis, Spectroscopy, and Crystal Structures

Exchange of benzene units for aliphatic building blocks in cyclophanes leads to new molecules of the "araliphane" type. With adamantane the araliphanes **2–4** are synthesized. Their stereochemical behavior as shown by NMR studies and X-ray crystallographic analyses differs significantly from that of

their aromatic counterparts. The signals of the intraannular adamantane hydrogens are strongly shifted upfield up to $\delta = -2.18$ (in **2**). **4** is obtained as a racemic mixture of enantiomers (in the crystalline state) and shows a boat-like deformation of the benzene moiety.

Adamantan (**5**) eignet sich als aliphatischer Bauteil zum Ersatz von Benzoleinheiten in Verbindungen vom Cyclophantyp¹⁾. Die auf diese Weise erhaltenen „Araliphane“²⁾ zeigen gegenüber den herkömmlichen Phanen (aus aromatischen Kernen und weniger charakteristischen aliphatischen Brückenteilen) bemerkenswerte Eigenschaften. So gelang kürzlich die bislang stärkste Verzerrung des Adamantangerüsts in **1** durch formalen Austausch eines Benzolrings in [2.2]Metacyclophan (**11**) gegen eine Adamantaneinheit¹⁾.



In der vorliegenden Arbeit werden Synthese, NMR-Spektren und Röntgenkristallstrukturanalysen der neuen Araliphane **2–4** beschrieben, die nach dem Konzept des Austauschs von Benzoleinheiten – hier in [3.3]Phanen – gegen Adamantanbausteine gewonnen wurden.

Zur Nomenklatur: Der Einbau charakteristischer nicht-aromatischer Bauteile wie von Alicyclen (Oligocycloalkanen) rechtfertigt die Auffassung und Handhabung beispielsweise von **IV** als „Adamantanophan“ analog zu Pyridinophan (vgl. **III**).

Daraus ergibt sich eine konsequente Unterteilung aller Phane in:

Arophane (Phane mit ausschließlich aromatischen Bauteilen, also mit [0]„Brücken“, z.B. **VI**).

I: Phan, bestehend aus aromatischem Kern (hier Benzolring) und „aliphatischer Brücke“: [n]Benzenophan bzw. [n]Cyclophan
II: [2.2]Metacyclophan bzw. [2.2]Metabenzenophan
III: [n](2,6)Pyridinophan
IV: [n]Adamantanophan (ein „Aliphane“)
V: [2.2](1,3)Adamantanometacyclophan (ein „Araliphane“)
VI: [0]Metacyclophan (ein „Arophane“)

Aliphane (Phane mit ausschließlich „aliphatischen“ Bauteilen, z. B. IV).

Araliphane (Phane mit sowohl aromatischen als auch aliphatischen Bauteilen, z. B. V).

Die Einbeziehung von Aliphanen in das Phan-System wird in Einzelfällen schon seit längerem gehandhabt. Beispielsweise wurden VII als Triquinacenophan³⁾ und VIII als Cyclooctatetraenophan⁴⁾ bezeichnet.

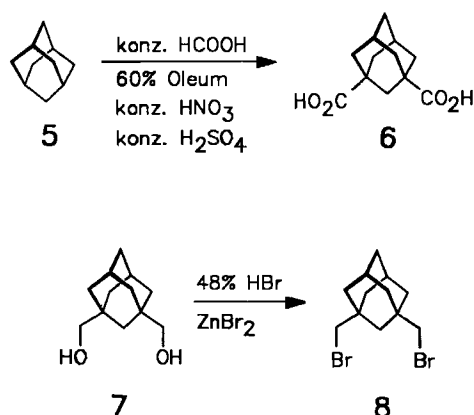
1. Synthesen

Die vielseitigste Synthesemethode für Cyclophane bedient sich der Cyclisierung von Thiolen mit Bromiden zu Thiaphanen. Zur Einführung der Adamantaneinheit nach dieser Strategie diente die Cyclisierungskomponente 1,3-Bis(bromomethyl)adamantan (8).

Eine frühere, vielstufige Synthese von 8 verlief über den Tetramethylester der 2,6-Dioxobicyclo[3.3.1]nonantetracarbonsäure (nach Meerwein), da unsubstituiertes Adamantan noch nicht in größeren Mengen zur Verfügung stand⁵⁾.

Bemerkenswert einfach läßt sich 8 jedoch in einer von uns optimierten Synthese in drei Stufen ausgehend von unsubstituiertem Adamantan (5) herstellen (Gesamtausbeute 53%, Schema 1).

Schema 1



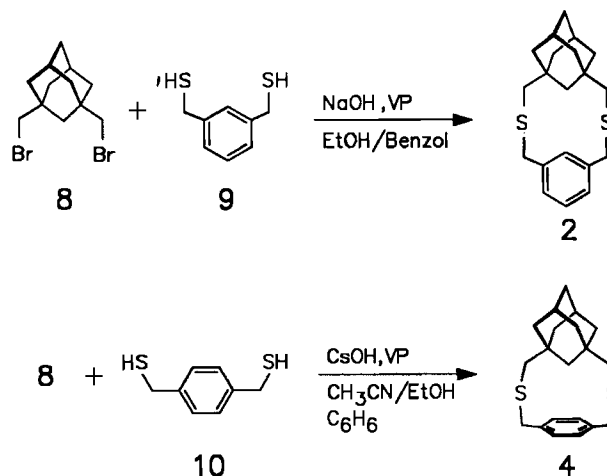
Koch-Haaf-Carboxylierung von Adamantan führte unter geeigneten Bedingungen selektiv zu 1,3-Adamantandicarbonsäure (6)⁶⁾, deren Reduktion zu 1,3-Bis(hydroxymethyl)adamantan (7) mit LiAlH₄ nahezu quantitativ verlief. Die Bromierung von 7 mit 48proz. Bromwasserstoffsäure zu 8 gelang nur unter Zusatz von Zinkbromid (Lukas-Reagenz).

Cyclisierung von 8 mit 1,3-Bis(mercaptomethyl)benzol (9) unter Verdünnungsbedingungen ergab 2,15-Dithia[3.3](1,3)-adamantanometacyclophan (2) mit 40% Ausbeute¹⁾.

In ähnlicher Weise konnte durch Cyclisierung von 8 mit 1,4-Bis(mercaptomethyl)benzol (10) 2,15-Dithia[3.3](1,3)adamantanoparacyclophan (4) mit *para*-disubstituiertem Benzolring erhalten werden (Schema 2).

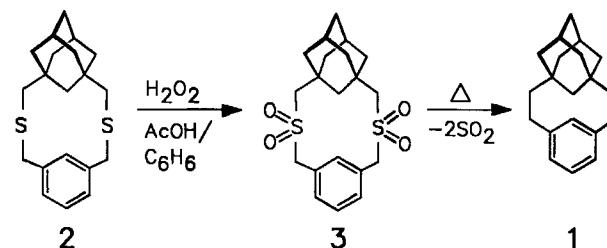
Zur Synthese des stark gespannten, schwefelfreien Kohlenwasserstoffs 1 wurde die in solchen Fällen bewährte Methode der Ringkontraktion durch — hier nur halbseitig benzyliische — Sulfonpyrolyse gewählt⁷⁾. Oxidation von 2 mit

Schema 2



Wasserstoffperoxid in Eisessig lieferte das Disulfon 3, dessen Pyrolyse in der überraschend hohen Ausbeute von 50% den Kohlenwasserstoff 1 ergab¹⁾ (Schema 3).

Schema 3

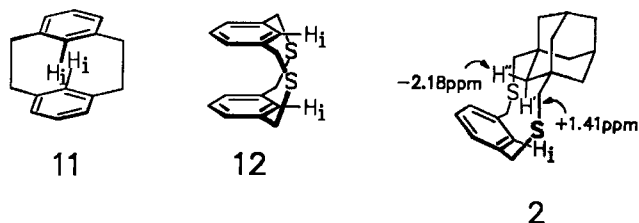


2. Spektroskopische Eigenschaften und Röntgenkristallstrukturanalysen

Die Einführung der Adamantaneinheit bewirkt eine grundsätzliche Änderung der stereochemischen Verhältnisse im Ringinneren der Makrocyclen. Im Gegensatz zur aromatischen Baueinheit, dem Benzolring mit einem intraanularen Wasserstoffatom, bringt der Adamantanbaustein zwei intraanulare Wasserstoffatome in das Ringinnere ein. Im 200-MHz-¹H-NMR-Spektrum des Dithia[3.3]phans 2 fällt das extrem hochfeldverschobene, verbreiterte Signal für das genau über dem Benzolring liegende, intraanulare „aliphatische“ Proton H⁷ des Adamantans „jenseits“ des TMS-Standards bei δ = −2.18 auf! Der starke Ringstromeffekt bewirkt eine Verschiebung um ca. Δδ = 4.0 ppm (das entsprechende Proton im unsubstituierten Adamantan absorbiert bei δ = 1.78).

Die vollaromatische Vergleichsverbindung Dithia[3.3]metacyclophan (12) liegt nach neueren Untersuchungen in der *syn*-Form vor, so daß keine Hochfeldverschiebung der Signale der intraanularen Wasserstoffatome zu beobachten ist⁸⁾. Selbst im engeren [2.2]Metacyclophan (11) ist das Signal des entsprechenden intraanularen Protons nicht derart stark, sondern lediglich um 3.0 ppm hochfeldverschoben (von δ = 7.26 auf 4.25). Das andere, nicht über dem Ben-

zolring liegende intraanulare Adamantan-Wasserstoffatom H' in **2** erfährt dagegen nur eine geringe Hochfeldverschiebung und absorbiert bei $\delta \approx 1.4$.



Die Signale der Brückenprotonen bilden stark verbreiterte AB-Muster, was auf eine intramolekulare Molekülbeweglichkeit hindeutet.

Zur Bestimmung der Energiebarriere für den *syn/anti*-Umklapppvorgang wurden temperaturabhängige 90-MHz- 1H -NMR-Spektren von **2** aufgenommen. Zwischen 32 und 75°C verschwindet das Signal für das extrem hochfeldverschobene intraanulare Adamantanproton H'' , um bei 75°C bei $\delta \approx -0.2$ wiederaufzutreten. Bei 154°C schließlich erscheint bei $\delta = -0.13$ ein scharfes Singulett, das den beiden nunmehr äquivalenten intraanularen Adamantanprotonen H' , H'' entspricht.

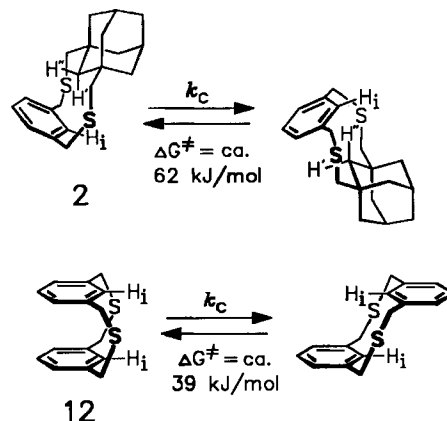
Bei 90 MHz und Verschiebungen für die beiden Protonen von $\delta = -2.18$ bzw. ≈ 1.4 (verdeckt unter anderen Signalen) ergibt sich eine Frequenzdifferenz von 322 Hz. Die Kopplungskonstante der beiden geminalen Protonen kann wegen der Signalverbreiterung und -überlappung aus den Spektren nicht abgelesen werden. Als Anhaltswert kann aber die Kopplungskonstante in dem entsprechenden Kohlenwasserstoff **1** dienen. 2J beträgt dort 16.6 Hz¹⁾.

Die Koaleszenztemperatur liegt im Bereich zwischen 40 und 60°C mit einem geschätzten Wert von 50°C. Mit diesen Daten ergibt sich eine freie Aktivierungsenthalpie für den konformativen Prozeß von 62 ± 4 kJ/mol (14.8 ± 1 kcal/mol).

Die vergleichbare Energiebarriere für die *syn/anti*-Konversion des Dithia[3.3]cyclophans **12** wurde von Sato et al.

zu maximal 38.9 kJ/mol (9.3 kcal/mol) bestimmt⁹⁾ (vgl. Schema 4). Durch die Einführung des Adamantan-Bausteins mit einem zusätzlichen intraanularen Wasserstoffatom wurde also die Rigidität des Phans **2** gegenüber **12** signifikant erhöht.

Schema 4



Das Molekül nimmt im Kristall eine Konformation ein, die einer Mittelstellung zwischen *syn*- und *anti*-Konformation entspricht. Als Bezugsebene der Adamantaneinheit dient die Ebene, die von den Atomen C(10)(11)(16)(19) aufgespannt wird (sie teilt das Adamantangerüst symmetrisch in zwei Hälften). Diese Ebene steht nahezu senkrecht zum Benzolring (vgl. Abb. 1). An der Kristallstruktur wird der Unterschied zwischen dem kugelförmigen Adamantan und dem planaren Benzolring besonders deutlich.

Wegen der im Vergleich zu dem stark deformierten Kohlenwasserstoff **1** geringeren Spannung des Dithia[3.3]phans **2** sind keine auffälligen Verzerrungen der Bindungslängen oder -winkel zu beobachten. Die Winkel am Benzolring mit Werten zwischen 118.6(2) und 121.1(2)° verdeutlichen dies. Auch die C–S-Bindungslängen sind mit 182.1(3) bis 183.0(3) pm gegenüber den entsprechenden Abständen im Dithia[3.3]metacyclophan **12** nur unwesentlich verlängert.

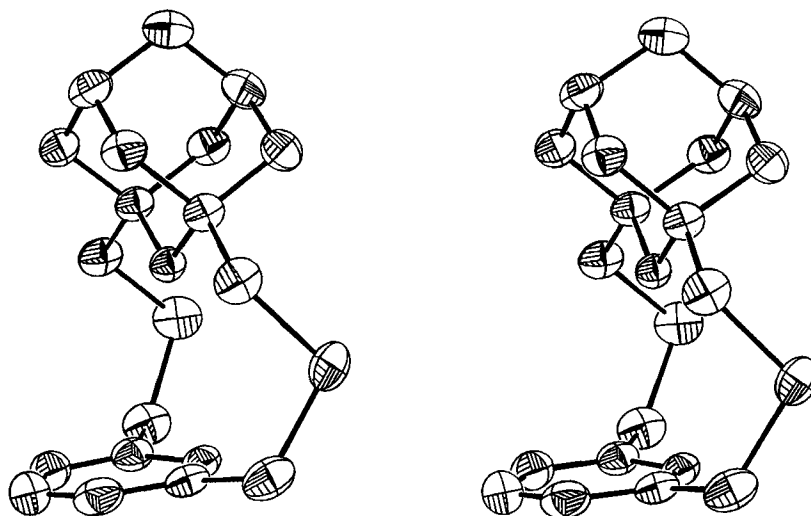


Abb. 1a. Struktur von **2** im Kristall (Stereobild)

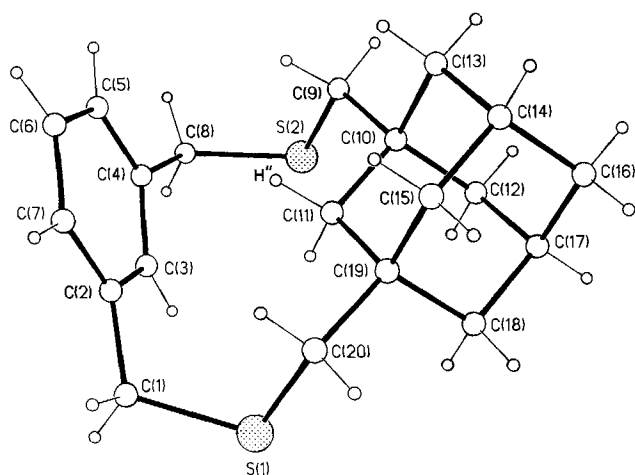


Abb. 1b. Struktur von 2 im Kristall (Bezifferung)

Mit 152.8(3) bzw. 152.4(3) pm geringfügig verkürzt sind die beiden C–C-Bindungen am intraanularen Adamantan-Kohlenstoffatom. Gleichzeitig ist der Winkel C(10)–C(11)–C(19) mit 112.3(2)° etwas aufgeweitet. Die übrigen Bindungswinkel des Adamantangerüsts entsprechen den gewöhnlichen Längen für sp^3 -hybridisierte C–C-Bindungen.

Aus der Röntgenkristallstruktur wird ersichtlich, daß die beiden intraanularen Adamantanprotonen sehr unterschiedlich in den Anisotropiekegel des Benzolrings eintauchen, wodurch sich die stark unterschiedliche Hochfeldverschiebung ihrer Signale im ^1H -NMR-Spektrum erklärt. Besonders das nach innen gerichtete Proton H'' ($\delta = -2.18$) liegt – fast zentriert – dicht über dem Benzolring. Sein Abstand zu C(3), dem intraanularen aromatischen Kohlenstoffatom, beträgt nur 250 pm, der des anderen intraanularen Protons H' zu C(3) dagegen 285 pm.

Der Abstand der beiden intraanularen Kohlenstoffatome C(3)–C(11) beträgt 311 pm, der des aliphatischen intraanularen Kohlenstoffatoms C(11) vom Zentrum des Benzolrings 316 pm.

Auch das aus 2 gewonnene Disulfon 3 ergibt ein stark hochfeldverschobenes Signal für das intraanulare Adamantanproton ($\delta = -1.72$).

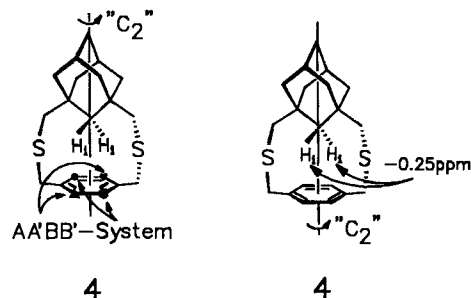
Aus Untersuchungen an Phanen ist bekannt, daß Sulfoxide und besonders Sulfone gegenüber Sulfiden konformativ stärker fixiert sind. Im Gegensatz zur Erwartung bilden die Signale für die Brückenprotonen des Disulfons jedoch keine AB-Muster, sondern scharfe Singulets. Dies könnte auf eine lösungsmittelbedingte Beweglichkeit der Brücken zurückzuführen sein: Im aprotisch dipolaren Dimethylsulfoxid können sich keine Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Lösungsmittel und Sulfongruppen ausbilden. Bei Aufnahme des Spektrums in Trifluoressigsäure erhält man dagegen deutliche AB-Muster für die Brückenprotonen, da die Brücken durch Wasserstoffbrückenbindungen zum protischen Lösungsmittel stärker fixiert sind.

Ähnlich wie im ^1H -NMR-Spektrum von 2 erscheinen viele Signale im 200-MHz- ^1H -NMR-Spektrum des 2,15-Dithia-[3.3](1,3)adamantanoparacyclophans (4) verbreitert: Anzeichen für intramolekulare Beweglichkeit. Auffällig ist das

scharfe Singulett für die beiden intraanularen Adamantanprotonen (H_i) bei $\delta = -0.25$.

Nach den Ergebnissen der Röntgenkristallstrukturanalyse liegen die intraanularen Adamantanprotonen von 4 im Kristall symmetrisch über dem *para*-disubstituierten Benzolring (nahezu C_2 -Achse senkrecht durch den Benzolring, vgl. Schema 5), so daß auch in Lösung eine symmetrische Struktur vorliegen könnte, die zu dem beobachteten Singulett führen würde. Jedoch könnte das Singulett auch Folge eines schon bei Raumtemperatur stattfindenden konformativen Prozesses sein.

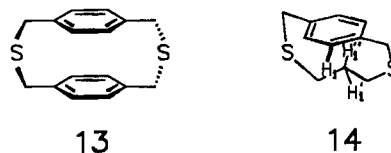
Schema 5



Interessant ist das zunächst unerwartete AA'BB'-System für die aromatischen Protonen von 4. Aufgrund der symmetrischen Disubstitution in *para*-Stellung wäre ein Singulett zu erwarten gewesen. Die Kristallstrukturanalyse zeigt jedoch, daß die benzyllischen Brücken mit den Schwefel-Atomen in entgegengesetzte Richtungen zeigen („*anti*-Stellung“). Trotz der chemisch identischen Substitution hebt die unterschiedliche räumliche Lage der Brücken die chemische Äquivalenz der aromatischen Protonen auf und führt zu dem beobachteten AA'BB'-Muster. Die übrigen Zuordnungen entsprechen dem Spektrum von 2.

Das Vorhandensein der C_2 -Achse bei gleichzeitigem Fehlen einer internen Spiegelebene in 4 führt dazu, daß 4 (zumindest im Kristall) *chiral* ist. Wie die Röntgenkristallstrukturanalyse (vgl. Abb. 2) zeigt, liegt 4 als racemische Mischung von zwei Enantiomeren (4a und 4b) vor. Der Nachweis erfolgte über die Ermittlung von Flacks Enantiopol-Parameter (Verfeinerung unter Verwendung des Programms CRYSTALS¹⁰), der unter Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren für C, H und S für den richtigen Satz racemischer Koordinaten 1.04(5), für den ungeeigneten Satz $-0.04(5)$ ergab. 4 kristallisiert mit vier Molekülen in der Elementarzelle.

Das Adamantan-Gerüst liegt genau zentriert über dem Benzolring. Die Brücken sind, anders als bei 12, nicht in dieselbe Richtung „geknickt“, sondern in entgegengesetzte Richtungen („*anti*-Anordnung“). Dadurch ergibt sich für das



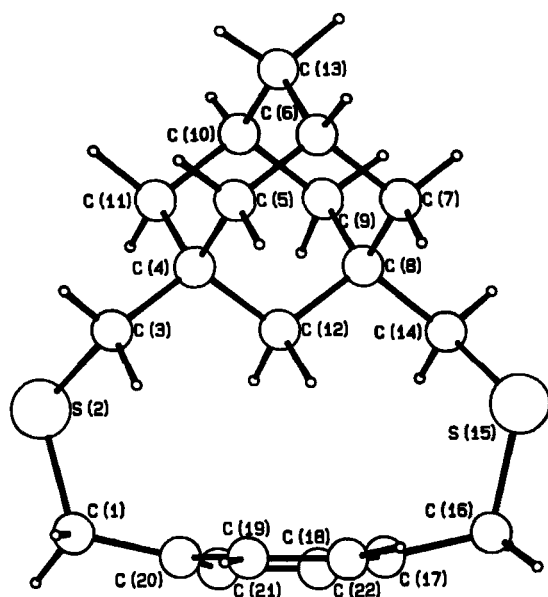
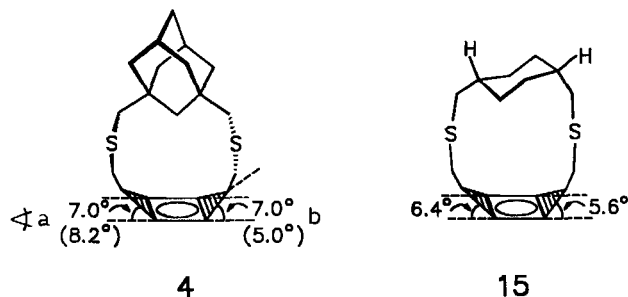


Abb. 2. Struktur von 4 im Kristall (wiedergegeben ist nur eines der beiden unabhängigen Moleküle)

Molekül nahezu eine C_2 -Achse, die senkrecht durch das Zentrum des Benzolrings und das intraanulare Kohlenstoffatom des Adamantans führt. Auch die Röntgenkristallstrukturanalyse des verwandten 2,11-Dithia[3.3]paracyclophans (13) zeigt diese *anti*-Anordnung der Brücken, die zu einem Inversionszentrum für 13 führt¹¹⁾.

Die Bindungslängen und -winkel von 4 entsprechen weitgehend der Erwartung bzw. den Werten, die für das *meta*-Isomere 2 beobachtet wurden. Der Benzolring in 4 erfährt durch die Verklammerung eine geringfügige wannenförmige Deformation zum Adamantan-Gerüst hin. Das Adamantan „badet in der Wanne“. Die beiden („Wannen“-)Ebenen durch C(17) und C(20) weisen gegenüber der mittleren Ebene [C(18)(19)(21)(22)] des Benzolrings einen Winkel von ca. 7° auf (in dem symmetrieunabhängigen zweiten Molekül 8.2° bzw. 5.0°). Die benzyllischen Bindungen sind darüber hinaus „out-of-plane“-deformiert. Die CH_2-S-CH_2 -„Henkel“ „ziehen“ aufgrund der Spannung des Moleküls am Benzolring. Dies führt dazu, daß die Innenwinkel des Benzolrings an den Ansatzpunkten der Brücken auf $117.0(3)$ bzw. $117.3(3)^\circ$ verkleinert sind.



Eine ähnliche Verzerrung des Benzolrings zur Wanne findet sich auch in dem verwandten 2,11-Dithiahexahydro[3.3]paracyclophan (15), dort jedoch in geringerem Aus-

maß („Out-of-plane“-Deformationswinkel 6.4 bzw. 5.6°), da die *cis*-1,4-disubstituierte Cyclohexaneinheit weniger Spannung erzeugt als die 1,3-disubstituierte Adamantaneinheit¹²⁾.

Stärker ist eine derartige Deformation dagegen in dem um zwei Methylengruppen engeren und daher noch gespannten und stärker deformierten 2,6-Dithia[7]paracyclophan (14) (vgl. Tab. 1)¹³⁾.

Eine signifikante Verzerrung der Adamantaneinheit ist in 4 nicht zu beobachten.

Tab. 1. Wannenartige Deformation des Benzolrings. Angegeben sind die „Out-of-plane“-Deformationswinkel

Verbindung	Winkel a	Winkel b	Referenz
1	14.3°	6.5°	1)
11	11.9°	3.5°	14, 15)
4a	7.1°	6.9°	diese Arbeit
4b	8.2°	5.0°	diese Arbeit
14	11.9°	10.7°	13)
15	6.4°	5.6°	12)

Die vorliegende Untersuchung zeigt, daß durch das Einführen von „aliphatischen Baueinheiten“ in Cyclophanen die entstehenden Araliphane gänzlich andere Eigenschaften als die Cyclophane selbst zeigen können. Das Konzept des modularen Austauschs von Baueinheiten in Verbindungen vom Cyclophantyp und anderen Makrocyclen eröffnet daher den Zugang zu neuartigen Makrocyclen mit neuen Eigenschaften, deren Synthese das Ziel weiterer Untersuchungen sein wird.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeiten im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 334 („Wechselwirkungen in Molekülen“) sowie der Bayer AG, Leverkusen, für die Bereitstellung von Adamantan. J. D. ist dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium zu Dank verpflichtet. Für die Aufnahme der NMR-Spektren danken wir Herrn C. Schmidt, der Massenspektren Herrn Dr. G. Eckhardt.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: EM-360 (60 MHz) Varian Associates; WH-200 (200 MHz) Bruker Physik AG. — ¹³C-NMR: WH-90 (22.6 MHz), WH-200 (50.3 MHz) Bruker Physik AG. — MS: Kratos MS-30. — Schmp.: Kofler-Mikroskopheiztisch, unkorrigiert.

Röntgen-Kristallstrukturanalyse von 2¹⁶⁾: Die Bestimmung der Gitterkonstanten und Messung der Reflexintensitäten erfolgten auf einem Nicolet-R3m-Vierkreisdiffraktometer mit Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 71.069$ pm) und Graphitmonochromator. Zur Messung wurde ein Kristall mit den Abmessungen $0.2 \times 0.5 \times 0.7$ mm³ verwendet, der durch langsame Verdunstung einer mit Petrolether (40–60°C) überschichteten verdünnten Lösung der Substanz in CH_2Cl_2 erhalten wurde. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Strukturlösung und -verfeinerung wurden mit dem SHELXTL-Programm-System durchgeführt. Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop, H-Atome durch Differenzelektronendichte-Bestimmung lokalisiert und mit einem Riding-Modell verfeinert. — Kristalldaten: $C_{20}H_{26}S_2$, $M_r = 330.55$; monoklin, $P2_1/n$ (Nr. 14); $a = 985.0(5)$, $b = 1121.4(6)$, $c = 1604.5(7)$ pm, $\beta = 102.81(4)^\circ$; $V = 1.728$ nm³; $Z = 4$; $d_{\text{ber}} = 1.27$ gcm⁻³; $\mu(\text{Mo-}K_\alpha) = 0.29$ mm⁻¹. — Datenbereich:

$2\Theta_{\max} = 45^\circ$ ($h = -10-10$, $k = 0-12$, $l = 0-15$). – Strukturverfeinerung: 3842 gemessene, 2265 unabhängige Reflexe, davon 1908 mit $|F| > 4\sigma(F)$; 199 verfeinerte Parameter, $R = 0.033$ ($R_w = 0.036$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0005F^2$).

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für **2**. Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
S(1)	5604(1)	665(1)	3530(1)	42(1)
S(2)	1572(1)	968(1)	574(1)	48(1)
C(1)	4168(2)	977(2)	4043(1)	47(1)
C(2)	2894(2)	1561(2)	3491(1)	35(1)
C(3)	2154(2)	994(2)	2755(1)	34(1)
C(4)	1085(2)	1585(2)	2192(1)	37(1)
C(5)	702(3)	2707(2)	2409(2)	47(1)
C(6)	1385(3)	3255(2)	3158(2)	51(1)
C(7)	2500(3)	2684(2)	3684(1)	44(1)
C(8)	427(2)	1057(2)	1328(1)	51(1)
C(9)	2298(2)	2466(2)	570(1)	41(1)
C(10)	3881(2)	2561(2)	911(1)	32(1)
C(11)	4254(2)	2263(2)	1863(1)	28(1)
C(12)	4695(2)	1718(2)	444(1)	38(1)
C(13)	4335(2)	3850(2)	798(1)	40(1)
C(14)	5911(2)	3985(2)	1162(1)	40(1)
C(15)	6250(2)	3672(2)	2116(1)	38(1)
C(16)	6694(2)	3145(2)	685(1)	45(1)
C(17)	6261(2)	1862(2)	805(1)	42(1)
C(18)	6593(2)	1546(2)	1764(1)	38(1)
C(19)	5807(2)	2390(2)	2246(1)	30(1)
C(20)	6125(2)	2128(2)	3212(1)	39(1)

Röntgen-Kristallstrukturanalyse von **4**¹⁶. Die Bestimmung der Gitterkonstanten und Messung der Reflexintensitäten erfolgten auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 70.930$ pm) und Graphitmonochromator. Zur Messung wurde ein Kristall mit den Abmessungen $0.23 \times 0.20 \times 0.17$ mm³ verwendet, der durch langsame Verdunstung einer mit Petrolether (40–60°C) überschichteten verdünnten Lösung der Substanz in CH₂Cl₂ erhalten wurde. Die Struktur wurde mit MULTAN gelöst (Least-Squares-Fourier-Methode). – Kristalldaten: C₂₀H₂₆S₂, $M_r = 330.55$; monoklin, $P2_1$ (Nr. 4); $a = 937.6(1)$, $b = 1687.1(1)$, $c = 1088.3(1)$ pm, $\beta = 91.26(1)^\circ$, $V = 1.7211(3)$ nm³; $Z = 4$; $d_{\text{ber}} = 1.276$ g cm⁻³; $\mu(\text{Mo-}K_\alpha) = 0.29$ mm⁻¹. – Datenbereich: $2\Theta = 4-60^\circ$ ($h = 0-13$, $k = 0-23$, $l = -15-15$) (Friedel-Paare). – Strukturverfeinerung: 10350 gemessene, davon 5175 unabhängige Reflexe (nach Ausgleich der Friedel-Paare), davon für die abschließenden Verfeinerungen 3376 mit $I > 3.0\sigma I$ benutzt. 552 verfeinerte Parameter. $R = 0.034$, ($R_w = 0.033$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.008F^2$), anisotrop verfeinert für Nicht-H-Atome, die H-Atome wurden nach der ΔF -Karte bestimmt und mit festgelegten isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. (Programme SDP und PLUTO). – Korrekturen: Lorentz-Polarisation, Absorptionskorrektur unter Benutzung des Programms DIFABS (Korrekturkoeffizienten: min. = 0.625, max. = 1.209); drei Standardreflexe, kein Intensitätsverlust.

1,3-Adamantandicarbonsäure (**6**)⁶: 56 ml 65proz. HNO₃, 560 ml konz. H₂SO₄ und 280 ml 60proz. Oleum werden unter intensiver Eiskühlung und intensivem Rühren in der angegebenen Reihenfolge zusammengegeben und auf Raumtemp. abgekühlt. Es werden 30.0 g (0.22 mol) Adamantan (**5**) zugegeben, worauf 1 h gerührt wird. Das Adamantan geht hierbei fast vollständig in Lösung, eventuell muß sehr vorsichtig um einige Grad erwärmt werden. Bei Raumtemp. werden dann 53 ml konz. Ameisensäure während 3 h zugetropft. Es wird 1 h nachgerührt und die Mischung vorsichtig in 3–4 l Eiswasser eingerührt. Die Säure fällt aus, wird abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen, in 20proz. Natronlauge gelöst, durch Filtrieren von Ungelöstem getrennt und durch Zugabe von 2 N HCl wieder ausgefällt. Der Feststoff wird abfiltriert, mit viel Wasser neu-

tral gewaschen und i. Vak. bei 150°C getrocknet. Das erhaltene grauweiße Pulver ist für die nachfolgenden Umsetzungen von ausreichender Reinheit. Ausb. 32.0 g (65%), Schmp. 269–273°C. – ¹H-NMR (60 MHz, [D₆]DMSO/TMS_{int}): $\delta = 1.55-1.80$ (br m, sh, 12H), 1.80–2.10 (br m, 2H, γ -CH), versch. (br s, 2H, COOH). – ¹³C-NMR (22.6 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 27.39$ (C-5,7), 35.00 (C-6), 37.66 (C-4,8,9,10), 39.79 (C-1,3), 39.92 (C-2), 178.00 (C-11,12). – MS (70 eV): m/z (%) = 224 (2) [M⁺], 179 (100) [M – COOH]⁺, 133 (49).

Tab. 3. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für **4**. $B_{\text{eq}} = (4/3) \sum_i \sum_j \beta_{ij} \alpha_i \alpha_j$

Atom	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
S(2)	1.4310(1)	0.733	0.5181(1)	4.93(2)
S(15)	0.83525(8)	0.54056(7)	0.46497(8)	4.14(2)
C(1)	1.2967(4)	0.8119(2)	0.5235(4)	5.09(9)
C(3)	1.3707(4)	0.6635(2)	0.6347(3)	4.22(8)
C(4)	1.3215(3)	0.5811(2)	0.5917(3)	2.97(6)
C(5)	1.2917(3)	0.5331(2)	0.7082(3)	3.68(7)
C(6)	1.2428(4)	0.4500(2)	0.6735(3)	3.97(8)
C(7)	1.1062(3)	0.4543(2)	0.5956(3)	3.56(7)
C(8)	1.1334(3)	0.5015(2)	0.4778(3)	2.67(6)
C(9)	1.2500(3)	0.4590(2)	0.4062(3)	3.50(7)
C(10)	1.3871(3)	0.4545(2)	0.4848(3)	3.90(7)
C(11)	1.4371(3)	0.5383(3)	0.5190(3)	3.95(7)
C(12)	1.1854(3)	0.5842(2)	0.5125(3)	2.65(6)
C(13)	1.3584(4)	0.4077(2)	0.6018(3)	4.72(9)
C(14)	0.9988(3)	0.5065(2)	0.3940(3)	3.50(7)
C(16)	0.7948(3)	0.6354(2)	0.3897(3)	4.64(8)
C(17)	0.9067(3)	0.6974(2)	0.4176(3)	3.60(7)
C(18)	0.9249(3)	0.7279(2)	0.5366(3)	3.93(7)
C(19)	1.0462(4)	0.7695(2)	0.5684(3)	4.23(8)
C(20)	1.1526(4)	0.7831(2)	0.4835(3)	3.96(7)
C(21)	1.1231(4)	0.7615(2)	0.3628(3)	4.08(8)
C(22)	1.0033(3)	0.7190(2)	0.3292(3)	3.89(7)
S(2')	0.66176(9)	0.03654(7)	0.92994(8)	4.55(2)
S(15')	0.0662(1)	0.20950(8)	1.0576(1)	6.81(3)
C(1')	0.6882(4)	0.1378(3)	0.8723(3)	5.31(9)
C(3')	0.4928(3)	0.0061(2)	0.8586(3)	3.96(8)
C(4')	0.3681(3)	-0.0085(2)	0.9468(3)	2.90(6)
C(5')	0.2438(4)	-0.0444(2)	0.8728(3)	3.98(8)
C(6')	0.1168(4)	-0.0593(2)	0.9558(3)	4.38(8)
C(7')	0.0685(3)	0.0192(2)	1.0131(3)	4.63(9)
C(8')	0.1917(3)	0.0553(2)	1.0886(3)	3.43(7)
C(9')	0.2392(4)	-0.0038(2)	1.1882(3)	4.23(8)
C(10')	0.2856(4)	-0.0819(2)	1.1319(3)	4.31(8)
C(11')	0.4117(3)	-0.0671(2)	1.0483(3)	3.60(7)
C(12')	0.3182(3)	0.0686(2)	1.0037(3)	2.95(6)
C(13')	0.1622(4)	-0.1170(2)	1.0578(4)	5.18(9)
C(14')	0.1475(4)	0.1319(3)	1.1541(4)	5.23(9)
C(16')	0.1966(5)	0.2911(3)	1.0674(5)	7.0(1)
C(17')	0.3380(4)	0.2690(2)	1.0131(4)	4.78(9)
C(18')	0.4546(4)	0.2491(2)	1.0886(3)	4.26(8)
C(19')	0.5728(4)	0.2133(2)	1.0420(3)	4.09(8)
C(20')	0.5787(4)	0.1933(2)	0.9170(3)	4.11(7)
C(21')	0.4698(4)	0.2220(2)	0.8395(3)	4.94(8)
C(22')	0.3520(4)	0.2577(2)	0.8859(4)	5.29(9)

1,3-Bis(hydroxymethyl)adamantan (**7**)⁵: Eine Lösung von 8.9 g (234.5 mmol) LiAlH₄ in 120 ml absol. Tetrahydrofuran wird unter Argon unter Rückfluß erhitzt und eine Lösung von 32.0 g (142.7 mmol) **6** in 550 ml THF unter intensivem Rühren während 2 h zugetropft. Anschließend wird noch 2 h unter Rückfluß erhitzt, dann auf Raumtemp. abgekühlt. Überschüssiges LiAlH₄ zerstört man durch Zugabe von 20 ml H₂O, versetzt mit 250 ml 2 N H₂SO₄, rührt 1 h und trennt die Phasen durch Zugabe von etwas Diethylether. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren und Einengen i. Vak. erhält man einen bräunlichen Feststoff, der direkt für die nachfolgende Reaktion verwendet wird. Rohausb. 27.5 g (98%). – ¹H-NMR (60 MHz, [D₆]DMSO/TMS_{int}): $\delta = 1.10$

(m, 2H, CX—CH₂—CX), 1.33 (m, 8H, β-CH₂), 1.48 (sh, 2H, δ-CH₂), 1.90 (m, 2H, CH), 2.92 (d, ³J = 6 Hz, 4H, CH₂O), 4.25 (t, ³J = 6 Hz, 2H, OH). — ¹³C-NMR (22.6 MHz, [D₆]DMSO): δ = 27.85 (C-5,7), 34.68 (C-1,3), 36.59 (C-6), 38.79 (C-4,8,9,10), 40.89 (C-2), 71.74 (C-11,12). — MS (70 eV): m/z (%) = 196 (4) [M⁺], 179 (5) [M — OH]⁺, 165 (100) [M — CH₂OH]⁺, 147 (33), 105 (37).

C₁₂H₂₀O₂ Ber. 196.1458 Gef. 196.1430 (MS)

1,3-Bis(bromomethyl)adamantan (8)^{5b}: Zu 550 ml 48proz. Bromwasserstoffsäure werden 32.2 g (164.0 mmol) **7** gegeben und nach 10 min. Rühren 185.0 g (0.82 mol) Zinkbromid hinzugefügt. Die Mischung wird beim Erhitzen unter Rückfluß klar; nach ca. 30 min beginnt sich an der Oberfläche und im Rückflußkühler eine ölige Schicht abzuschneiden. Nach insgesamt 3 h unter Rückfluß wird abgekühlt, wobei die ölige Schicht erstarrt. Sie wird mit Diethylether aufgenommen und die wäßrige Phase mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte werden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und i. Vak. eingeeengt. Der erhaltene Feststoff wird chromatographisch aufgearbeitet (R_f 0.65, Kieselgel, Petrolether 40–60°C/CHCl₃ 1:1) und aus wenig Methanol umkristallisiert. Große, farblose Spieße. Ausb. 44.2 g (84%), Schmp. 90–91°C (Lit.^{5b} 85.5–87°C). — ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃/TMS_{int}): δ = 1.36 (s, 2H, CX—CH₂—CX), 1.48 (m, 8H, β-CH₂), 1.57 (m, 2H, δ-CH₂), 2.11 (m, 2H, CH), 3.18 (s, 4H, CH₂Br). — ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 28.54 (C-5,7), 34.46 (C-1,3), 35.75 (C-6), 39.94 (C-4,8,9,10), 43.65 (C-2), 47.34 (C-11,12). — MS (70 eV): m/z (%) = 324, 322, 320 (<1) [M⁺], 243, 241 (3) [M — Br]⁺, 229, 227 (97, 100) [M — CH₂Br]⁺, 147 (27), 91 (50).

C₁₂H₁₈Br₂ (322.0) Ber. 319.9772 Gef. 319.9783 (MS)

Ber. C 44.75 H 5.63 Gef. C 44.75 H 5.66

2,15-Dithia[3.3](1,3)adamantanometacyclophan (2): In 1.2 l Ethanol (95proz.) werden 0.5 g (12.5 mmol) Natriumhydroxid vorgelegt. Unter Argon wird unter Rückfluß erhitzt und eine Lösung von 2.0 g (6.2 mmol) **8** und 1.06 g (6.2 mmol) 1,3-Bis(mercaptomethyl)benzol (**9**) in 250 ml Benzol aus einem Präzisionstropftrichter während 77 h gleichmäßig zugetropft. Dann wird 12 h bei Raumtemp. gerührt und die Lösung i. Vak. eingeeengt. Zum Rückstand werden 250 ml CH₂Cl₂ gegeben, dann wird zum Sieden erhitzt und heiß von Unlöslichem abfiltriert. Das Filtrat wird i. Vak. eingeeengt und der Rückstand chromatographisch aufgearbeitet (R_f 0.57, Aluminiumoxid, Petrolether 40–60°C/CHCl₃ 4:1). Neben dem gewünschten Produkt werden 1.03 g (3.2 mmol) **8** zurückisoliert. Ausb. 401 mg **2** (40%, bezogen auf den Umsatz), Schmp. 163–164°C. — ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃/TMS_{int}): δ = –2.18 (br s, 1H, β'-CH₂), 0.73–1.29 (m, 8H, β-H), 1.41 (t, ³J = 3.5 Hz, 2H, δ-CH₂; sh, 1H, β'-CH₂), 1.84 (m, ³J = 3.5 Hz, 2H, γ-CH), 2.51/1.59 (br AM, 4H, SCH_{2a}), 3.72/3.60 (br AB, 4H, SCH_{2ar}), 6.89 (d, ³J = 7.4 Hz, 2H, H_{ar}), 7.07 (t, ³J = 7.4 Hz, 1H, H_{ar}), 7.63 (s, 1H, H_i). — ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 28.06, 29.39 (C-14,17), 33.30 (C-10,19), 36.37 (C-16), 38.21 (C-1,8), 41.33 (C-11), 42.59 (C-12,13,15,18), 43.60 (C-9,20), 126.73 (C-6), 128.70 (C-5,7), 134.34 (C-3), 138.96 (C-2,4). — MS (70 eV): m/z (%) = 330 (89) [M⁺], 284 (26) [M — CH₂S]⁺, 179 (22), 105 (43) [C₈H₉]⁺, 104 (100) [C₈H₈]⁺, 91 (40) [C₇H₇]⁺.

C₂₀H₂₆S₂ (330.6) Ber. 330.1470 Gef. 330.1485 (MS)

Ber. C 72.67 H 7.93 Gef. C 72.59 H 7.80

2,15-Dithia[3.3](1,3)adamantanometacyclophan-2,2,15,15-tetraoxid (3): 377.9 mg (1.14 mmol) **2** werden in 5 ml Eisessig gegeben und 2 ml Benzol zugefügt. Das Disulfid **2** geht bei Erwärmen der Mischung auf 70–80°C in Lösung, anschließend werden 2 ml H₂O₂ (35%) zugetropft, und 2 h wird bei 80°C gerührt. Dann werden weitere 2 ml H₂O₂ (35%) zugetropft, und es wird 3 h bei 80°C

gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung 24 h im Kühlschrank aufbewahrt. Es fallen klare Kristalle aus, die abgesaugt werden und zunächst mit wenig Eisessig, dann mit verdünnter Essigsäure und anschließend mit H₂O neutral gewaschen werden. Die Kristalle trocknet man bei 150°C im Wasserstrahlvakuum. Ausb. 243 mg (54%), Schmp. 311–313°C. — ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃/TFA/TMS_{int}): δ = <0 (β'-CH₂ nicht registriert), 0.95–1.08 (m, ²J = 12 Hz, 2H, β-CH₂), 1.29–1.47 (m, 4H, β-CH₂), 1.57 (s, 2H, δ-CH₂), 1.94–2.15 (m, 5H, γ-CH, β-CH₂, β'-CH₂), 2.97/3.09 (AB, ²J = 15.5 Hz, 4H, SCH_{2a}), 4.50/4.67 (AB, ²J = 13.5 Hz, 4H, SCH_{2ar}), 7.45–7.66 (m, 3H, H_{ar}), 7.88 (s, 1H, H_i). — ¹H-NMR (200 MHz, [D₆]DMSO/TMS_{int}): δ = –1.72 (br s, 1H, β'-CH₂), 0.70–0.90 (m, ²J = 12 Hz, 2H, β-CH₂), 1.07–1.34 (m, 4H, β-CH₂), 1.40 (s, 2H, δ-CH₂), 1.73–2.08 (m, 5H, γ-CH, β-CH₂, β'-CH₂), 2.88 (s, 4H, SCH_{2a}), 4.52 (s, 4H, SCH_{2ar}), 7.40–7.59 (m, 3H, H_{ar}), 7.67 (s, 1H, H_i). — MS (70 eV): m/z (%) = 394 (<0.01) [M⁺], 330 (13) [M — SO₂]⁺, 266 (33) [M — 2 SO₂]⁺, 265 (20), 161 (38), 105 (53) [C₈H₉]⁺, 104 (100) [C₈H₈]⁺, 91 (17) [C₇H₇]⁺.

C₂₀H₂₆O₄S₂ (394.55) Ber. 394.1266 Gef. 394.1236 (MS)

Ber. C 60.89 H 6.64 Gef. C 60.52 H 6.50

2,15-Dithia[3.3](1,3)adamantanoparacyclophan (4): In 230 ml Ethanol (95proz.) und 20 ml H₂O werden 1.57 g (9.3 mmol) Cäsiumhydroxid gelöst und unter Argon 0.79 g (4.6 mmol) 1,4-Bis(mercaptomethyl)benzol (**10**) zugegeben. Die Lösung wird bis zur Klärung gerührt, filtriert und unter Argon in einen 250-ml-Präzisionstropftrichter gefüllt. In einen zweiten Präzisionstropftrichter wird eine Lösung von 1.5 g (4.6 mmol) 1,3-Bis(bromomethyl)adamantan (**8**) in 250 ml Benzol gegeben. In einer 2C-VP-Apparatur werden die beiden Lösungen synchron unter Rückfluß und Argon während 12 h zu 1 l Acetonitril getropft. Nach beendetem Zutropfen wird noch 1 h unter Rückfluß, dann 1 h bei Raumtemp. gerührt und die Lösung i. Vak. eingeeengt. Zum rötlichen Rückstand werden 300 ml CHCl₃ gegeben. Es wird zum Sieden erhitzt, heiß von Unlöslichem abfiltriert, das Filtrat i. Vak. eingeeengt und der ölige gelbe Rückstand (R_f 0.56, Aluminiumoxid, Petrolether 40–60°C/CHCl₃ 4:1) chromatographisch aufgearbeitet und aus Ethanol umkristallisiert. Neben dem gewünschten Produkt werden 0.70 g (2.2 mmol) **8** zurückisoliert. Ausb. 58 mg **4** (7%, bezogen auf Umsatz), Schmp. 176–177.5°C. — ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃/TMS_{int}): δ = –0.25 (s, 2H, β'-CH₂), 0.89 (m, 2H, β-CH₂), 1.08 (br s, 4H, β-CH₂), 1.35 (br s, 2H, β-CH₂), 1.40 (t, ³J = 3 Hz, 2H, δ-CH₂), 1.87 (m, ³J = 3 Hz, 2H, γ-CH), 1.77/2.61 (br AB, 4H, SCH_{2a}), 3.44/3.74 (br AB, ²J = 12.5 Hz, 4H, SCH_{2ar}), 7.09 (br s, 2H, H_{ar}), 7.32 (br s, 2H, H_{ar}). — MS (70 eV): m/z (%) = 330 (67) [M⁺], 284 (9) [M — CH₂S]⁺, 179 (15), 105 (23) [C₈H₉]⁺, 104 (100) [C₈H₈]⁺, 91 (15) [C₇H₇]⁺.

C₂₀H₂₆S₂ (330.6) Ber. 330.1470 Gef. 330.1469 (MS)

Ber. C 72.67 H 7.93 Gef. C 72.45 H 7.90

CAS-Registry-Nummern

1: 128191-75-3 / 2: 128191-76-4 / 3: 128191-77-5 / 4: 131353-67-8 / 5: 281-23-2 / 6: 39269-10-8 / 7: 17071-62-4 / 8: 1078-87-1 / 9: 41563-69-3 / 10: 105-09-9

¹ F. Vögtle, J. Dohm, K. Rissanen, *Angew. Chem.* **102** (1990) 943; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 902.

² Zur Bezeichnung „Araliphan“ siehe Lit.¹⁾, Anmerkung 4.

³ W. P. Roberts, G. Shoham, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 4895.

⁴ L. A. Paquette, M. A. Kesselmayer, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 1258.

⁵ S. Landa, Z. Kamycek, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **24** (1959) 1320.

- ⁶⁾ L. N. Butenko, P. A. Protopopov, V. A. Derbisher, A. P. Khardin, *Synth. Commun.* **14** (1984) 113.
- ⁷⁾ F. Vögtle, L. Rossa, *Angew. Chem.* **91** (1979) 534; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 514; F. Vögtle, J. Dohm, *Top. Curr. Chem.*, im Druck.
- ⁸⁾ W. Anker, G. W. Bushnell, R. H. Mitchell, *Can. J. Chem.* **57** (1979) 3080.
- ⁹⁾ T. Sato, M. Wakabayashi, K. Hata, M. Kainosho, *Tetrahedron* **27** (1971) 2737.
- ¹⁰⁾ B. Carruthers, D. Watkin, CRYSTALS, Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, England, 1986.
- ¹¹⁾ T.-L. Chan, C.-D. Poon, T. C. W. Mak, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **42** (1986) 897.
- ¹²⁾ P. N. Swepston, S.-T. Lin, A. Hawkins, S. Humphrey, S. Siegel, A. W. Cordes, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 3754.
- ¹³⁾ H. Pfisterer, M. L. Ziegler, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **39** (1983) 372.
- ¹⁴⁾ C. J. Brown, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3278.
- ¹⁵⁾ Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **33** (1977) 754.
- ¹⁶⁾ Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54888 der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[317/90]