

SYNTHESE VON [2.2]CYCLOPHANEN: [2.2]-(4.4')-BIPHENYLOPHAN, [2.2]-(2.6)-NAPHTHALINOPHAN UND [2.2]-(2.7)-PHENANTHRENOPHAN

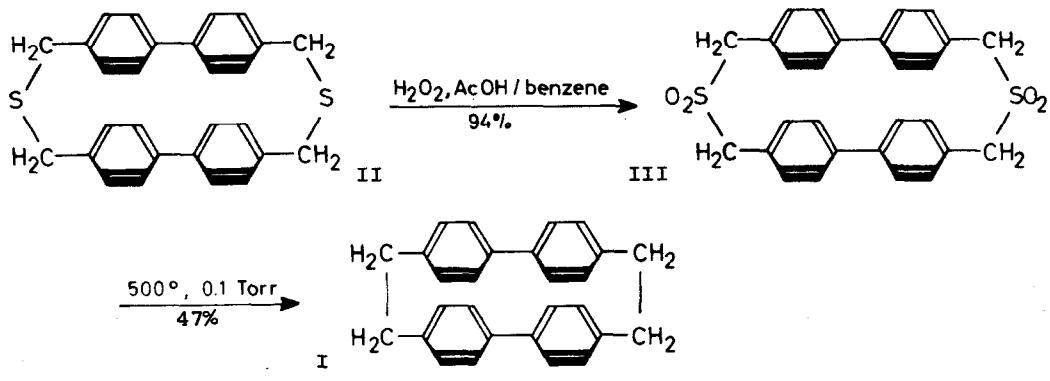
Matthias Haenel und Heinz A. Staab

Institut für Organische Chemie der Universität, D 69 Heidelberg

(Received in Germany 13 July 1970; received in UK for publication 31 July 1970)

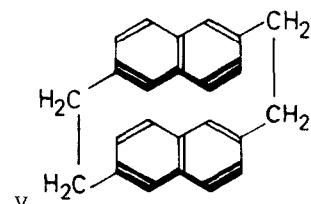
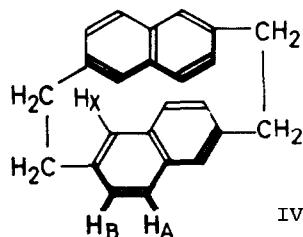
F. Vögtle <sup>1)</sup> hat kürzlich gezeigt, daß zur Synthese von Cyclophanen mit großer Ringspannung und starker sterischer Hinderung die Pyrolyse von Disulfonen, die in der Regel leicht zugänglich sind, besonders geeignet ist. Im Zusammenhang mit Untersuchungen über intramolekulare Wechselwirkungen zwischen  $\pi$ -Elektronensystemen interessierten wir uns für Cyclophane mit mehrkernigen kondensierten oder konjuguierten aromatischen Systemen. Eine Reihe solcher Verbindungen konnten wir durch Dampfphasen-Pyrolyse <sup>2)</sup> entsprechender Disulfone bei 500° und 0.1 Torr N<sub>2</sub>- oder Ar-Druck in sehr guten Ausbeuten erhalten.

Zur Darstellung des [2.2]-(4.4')-Biphenylophans (I) wurden 4.4'-Bis-(brommethyl)-biphenyl mit dem Kalium-Salz des 4.4'-Bis-(mercaptomethyl)-biphenyls <sup>3)</sup> unter Anwendung des Verdünnungsprinzips in siedendem Äthanol zu 2.17-Dithia-[3.3]-(4.4')-diphenylophan <sup>4)</sup> (II Schmp. 296-298°, 21 % Ausb.) cyclisiert. Oxidation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Eisessig/Benzol ergab das Disulfon III (Schmp. > 490°, 94 %), dessen Pyrolyse analog <sup>2)</sup> in 47 % Ausb. I neben 1 % 4.4'-Dimethylbiphenyl und 2.5 % 1.2-Bis-[4'-methylbiphenyl-(4)]-äthan <sup>5)</sup> ergab.



I (farblose Nadeln, Schmp. 247-249°) zeigt im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz) die Methylen-Absorption bei  $\tau = 7.04$ ; die Absorption der aromatischen Protonen kann angenähert als AB-System mit  $\tau_A = 3.23$ ,  $\tau_B = 3.39$  und  $J_{AB} = 8$  Hz ausgewertet werden. Die Verschiebung der aromatischen Protonen nach höherer Feldstärke ist geringer als beim [2.2]Paracyclophan ( $\tau_{\text{arom.}} = 3.63$ , in  $\text{CDCl}_3$ <sup>6</sup>). Auch das UV-Spektrum ( $\lambda_{\text{max}} 255 \text{ nm}, \epsilon 41.000$ ,  $\lambda_{\text{Schulter}} 283 \text{ nm}, \epsilon 8.900$  in Cyclohexan) lässt im Vergleich zu 4,4'-Dimethyl-biphenyl ( $\lambda_{\text{max}} 255 \text{ nm}, \epsilon 21.000$ ) eine geringere Veränderung erkennen, als sie für [2.2]Paracyclophan im Vergleich zu p-Xylol beobachtet wird. Die Störung des aromatischen  $\pi$ -Elektronensystems ist in I offenbar geringer als beim [2.2]Paracyclophan, da sich in I die Deformation der Valenzwinkel über eine größere Anzahl von Bindungen verteilt, so daß bei geringerer Abweichung von der ebener Anordnung des einzelnen Sechsringes ein größerer mittlerer Abstand zwischen den einander gegenüberstehenden C-Atomen erreicht wird.

[2.2]-[2.6]-Naphthalinophan (IV), dessen Darstellung schon früher ergebnislos auf anderem Wege versucht worden war<sup>7)</sup>, ließ sich ganz analog zur I-Synthese erhalten: 2,6-Bis-(brommethyl)-naphthalin<sup>7,8)</sup> wurde über das Bis-isothiuronium-Salz in 2,6-Bis-(merkaptomethyl)-naphthalin (Schmp. 145-146°) übergeführt, dessen Kalium-Salz sich mit 2,6-Bis-(brommethyl)-naphthalin zu 2,13-Dithia-[3.3]-[2.6]-naphthalinophan (Schmp. 260-262°; 17 % Ausb.) cyclisierten ließ; das mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Eisessig/Benzol erhaltene Disulfon (Schmp. > 400°, 91.5 % Ausb.) ergab bei der Pyrolyse bei 500° und 0.1 Torr in 38 % Ausb. IV neben wenig 2,6-Dimethyl-naphthalin und 1,2-Bis-[6-methylnaphthyl-(2)]-äthan<sup>9)</sup>.

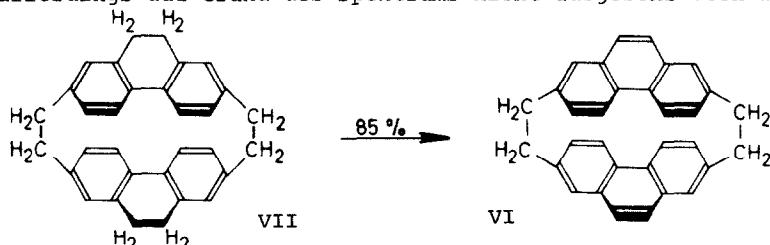


Dem erhaltenen [2.2]-[2.6]-Naphthalinophan (Schmp. 368-369°) ordnen wir die Struktur IV zu: Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in  $\text{AsCl}_3$ , 100 MHz) lässt sich im aromatischen Bereich als ABX-System mit  $\tau_A = 2.87$ ,  $\tau_B = 3.09$ ,  $\tau_X = 3.55$ ,  $J_{AB} =$

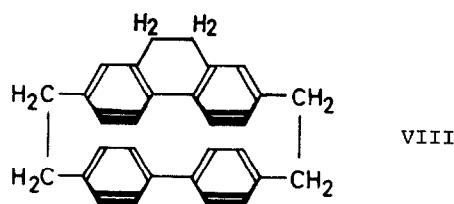
8.5 Hz und  $J_{BX} \sim 1$  Hz deuten. Der beträchtliche Unterschied von 0.68 ppm zwischen den beiden Gruppen von je vier äquivalenten  $\alpha$ -Protonen ( $H_A$  und  $H_X$ ) ließe sich mit der Annahme der symmetrischen Struktur V nicht verstehen; dagegen läßt sich am Modell zeigen, daß die  $H_X$ -Protonen in IV unter dem abschirmenden Einfluß der benachbarten Naphthalin-Einheit stehen. Aus dem Modell geht ferner hervor, daß in IV die beiden  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ Brücken nicht senkrecht, sondern schräg zu den Naphthalin-Ebenen und gekreuzt zueinander angeordnet sind, wobei sich von jeder Methylen-Gruppe das eine Proton mehr in der Aromatenebene, das andere mehr über dieser Ebene befindet. Dem entspricht, daß man zwei relativ weit getrennte, zueinander symmetrische Multipletts (je 4 H) zentriert um  $\tau = 6.77$  und 7.32 beobachtet. Da IV im Gegensatz zu V eine chirale Verbindung ist, soll die Strukturzuordnung durch Antipodentrennung gesichert werden. Das Isomere V hat sich bisher in dem Pyrolyseprodukt nicht nachweisen lassen; seine Bildung aus IV ist auf Grund der Temperaturunabhängigkeit des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von IV bis  $175^\circ$  auszuschließen. - Im UV-Spektrum unterscheidet sich IV von 2,6-Dimethylnaphthalin durch eine langwellige Verschiebung der ersten Absorptionsbande ( $\lambda = 336$  nm,  $\epsilon 500$ ) und durch ein weitgehendes Verschwinden der scharfen Schwingungsstruktur des Naphthalin-Spektrums.

Zur Darstellung von [2.2]-(2.7)-Phenanthrenophan (VI) wurde von 2,7-Bis-(brommethyl)-9,10-dihydrophenanthren (durch Brommethylierung von 9,10-Dihydrophenanthren, Schmp. 157-158 $^\circ$ , 25-47 % Ausb.) ausgegangen, aus dem über das Bis-isothiuronium-Salz 2,7-Bis-(mercaptomethyl)-9,10-dihydrophenanthren (Schmp. 120-121 $^\circ$ , 70 % Ausb.) erhalten wurde. Cyclisierung analog der II-Darstellung ergab 6,7,19,20-Tetrahydro-2,15-dithia[3.3]-(2.7)-phenanthrenophan (Schmp. 307-309 $^\circ$ , 15-35 % Ausb.). Nach Oxidation zum Disulfon (90 % Ausb.) wurde durch Dampfphasen-Pyrolyse 5,6,17,18-Tetrahydro[2.2]-(2.7)-phenanthrenophan (VII, Schmp. 408-409 $^\circ$ , 12 % Ausb.) erhalten. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [Multiplett (12 H)  $\tau = 2.89-3.63$ , Singlett (8 H)  $\tau = 6.97$ , AA'BB'-System (8 H)  $\tau = 7.28-7.88$ , in  $\text{AsCl}_3$ , 100 MHz] entspricht VII (wahrscheinlich mit "anti"-Stellung der Dihydrophenanthren-Einheiten). Dehydrierung von VII mit 2,3-Dichlor-5,6-di-cyano-p-benzochinon in Benzol ergab nach Chromatographie ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Benzol}$ ) und

Umkristallisieren aus Benzol VI (Schmp. 450–452°). Auf Grund des Vergleichs des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (220 MHz, in  $\text{AsCl}_3$ ) mit dem des 2,7-Dimethylphenanthrens 10) wird für VI die "anti"-Form angenommen (das Vorliegen von bis zu 15 % "syn"-Form kann allerdings auf Grund des Spektrums nicht ausgeschlossen werden).



Die Dampfphasen-Pyrolyse der Sulfone ist auch zur Darstellung unsymmetrischer Cyclophane geeignet. Zum Beispiel wurde VIII aus 4.4'-Bis-(merkapto-methyl)-biphenyl und 2.7-Bis-(brommethyl)-9.10-dihydrophenanthren über das Disulfid (Schmp. 271-273°) und das Disulfon dargestellt (Schmp. 320-321°; 34 % Ausb.).



- 1) F.Vögtle, Angew.Chem. 81, 258 (1969); Angew.Chem.intern.Ed. 8, 274 (1969).
  - 2) Vgl.hierzu die Darstellung des Dibenzyls aus Dibenzylsulfon: E.C.Leonard, J.Organic Chem. 27, 1921 (1962).
  - 3) Henkel u.Cie GmbH, <sup>cm</sup> Brit.Patent 807720, 21.1.1959, zit. Chem.Abstr. 54, P 413 c (1960).
  - 4) Für alle genannten Verbindungen wurden zutreffende Analysenwerte und massenspektrometrisch bestimmte Molekulargewichte erhalten.
  - 5) L.Szperl, IX.Congr.Pure and Appl.Chem., Madrid, 4, 233 (1934); zit.Chem. Abstr. 32, 2106<sup>6</sup> (1938).
  - 6) D.J.Cram, C.K.Dalton und G.R.Knox, J.Amer.Chem.Soc. 85, 1088 (1963).
  - 7) J.H.Golden, J.Chem.Soc. [London] 1961, 3741.
  - 8) J.Dickmann, W.R.Heitler und R.E.Benson, J.Org.Chem. 28, 2719 (1963); vgl.a. W.Ried und H.Bodem, Chem.Ber. 91, 1981 (1958).
  - 9) M.Szwarc und A.Shaw, J.Amer.Chem.Soc. 73, 1379 (1951).
  - 10) Vgl.K.D.Bartle und J.A.S.Smith, Spectrochim.Acta A 23, 1689 (1967).