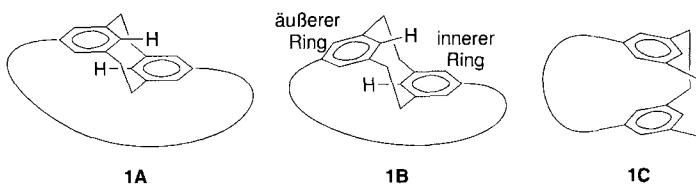


- [17] Die *trans*-Konfiguration von **2** geht aus den ^1H -NMR-Kopplungskonstanten hervor; die Signale wurden anhand eines COSY-Spektrums eindeutig zugeordnet.
- [18] Dieses Produkt entstand unter analogen Bedingungen in einer ähnlich hohen Ausbeute wie die von **2**; *rac*-**10**: Schmp. 98 °C (Hexan); FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1652, 1597, 1343, 1246, 841 (s) cm^{-1} ; ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.12 (s , 9 H), 1.05 (d , J = 7 Hz, 3 H), 1.89 (m , 1 H), 2.09 (m , 1 H), 2.26 (ddd, J = 20, 10, 2 Hz, 1 H), 2.45 (pseudo-sept., J = 5 Hz, 1 H), 2.69–2.91 (m, 6 H), 4.00 (d, J = 10 Hz, 1 H), 7.06 (pseudo-dd, J = 5, 2 Hz, 1 H); ^{13}C -NMR (67.5 MHz, CDCl_3): δ = –0.7 (q), 10.3 (q), 25.9 (t), 28.3 (t), 29.7 (t), 29.8 (t), 41.1 (d), 42.9 (d), 49.3 (d), 140.2 (s), 155.5 (d), 205.1 (s); HR-MS: m/z = 300.10378 (ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{OS}_2\text{Si}$).
- [19] a) J.-C. Boutonnet, F. Rose-Munch, E. Rose, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 3989; b) J. P. Djukic, F. Rose-Munch, E. Rose, F. Simon, Y. Dromzee, *Organometallics* **1995**, 14, 2027, zit. Lit.
- [20] Für nucleophile *tele*- und *cine*-Substitutionen (S_N -Ar-Reaktion) an $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -komplexierten Arenen gibt es viele Beispiele [10], aber nur relativ wenige, bei denen eine Methoxygruppe als Abgangsgruppe dient [4b, 8, 19b].
- [21] Es ist bekannt, daß die Umsetzung von anionischen η^5 -Komplexen vom Typ **12** mit Ph_3SnCl zu (isolierbaren) stannylierten Produkten führt, deren Strukturen zu der von **15** analog sind: E. P. Kündig, A. F. Cunningham, Jr., P. Paglia, D. P. Simmons, G. Bernardinelli, *Helv. Chim. Acta* **1990**, 73, 386.
- [22] In diesen Fällen trat eine charakteristische Rottfärbung der Reaktionsmischung auf, wie man sie auch bei der Zugabe von TFA zu Lösungen anionischer Intermediate vom Typ **12** beobachtet.
- [23] Dies wurde durch ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung einer Probe sichergestellt, die vor der Hydrolyse der Reaktionsmischung unter Luftausschluß entnommen und nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum in C_6D_6 gelöst worden war.

Spannung im *anti*-Konformer die Energiedifferenz zwischen diesem und dem *syn*-Konformer verringert. Die aromatischen Ringe sollten nun gegeneinander geneigt sein (**1B**), so daß sich

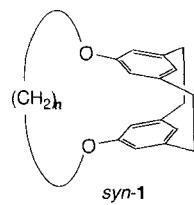


Die erste Generation überbrückter [2.2]Metacyclophane, ein Prototyp für molekulare Bauelemente**

Graham J. Bodwell*, Tom J. Houghton,
Jason W. J. Kennedy und Michael R. Mannion*

Es ist seit langem bekannt, daß [2.2]Metacyclophane bevorzugt in der *anti*-Konformation vorliegen^[1]. *syn*-[2.2]Metacyclophane sind dagegen verhältnismäßig selten, da sie sich thermisch in die *anti*-Isomere umwandeln^[2–4]. Eine beträchtliche kinetische Stabilisierung des *syn*-Konformers wurde durch Substituenten in internen Positionen erreicht^[3]. Das gleiche gilt für Brückensubstituenten – allerdings in geringerem Ausmaß. Ferner kann das [2.2]Metacyclophangerüst durch Anellierung kleiner Ringe^[5] oder durch eine dritte Brücke^[6], wie in den *n*[2.2](1,3,5)Cyclophanen **1**, in der *syn*-Konformation fixiert werden.

Die bevorzugte Konformation dieser „überbrückten“ (tethered) [2.2]Metacyclophane **1** sollte durch die Länge der Brücke bestimmt werden. Eine lange Brücke würde das System nicht signifikant beeinflussen, so daß das [2.2]Metacyclophane die *anti*-Konformation einnehmen kann, wobei die Ebenen der beiden aromatischen Ringe am günstigsten parallel angeordnet sind (**1A**). Mit abnehmender Länge der Brücke würde durch eine zusätzliche



* Dr. G. J. Bodwell, M. R. Mannion, T. J. Houghton, J. W. J. Kennedy
Department of Chemistry, Memorial University of Newfoundland
St. John's, NF, A1B 3X7 (Kanada)

Telefax: Int. +709/737-3702
E-mail: gbdwell@morgan.ucs.mun.ca

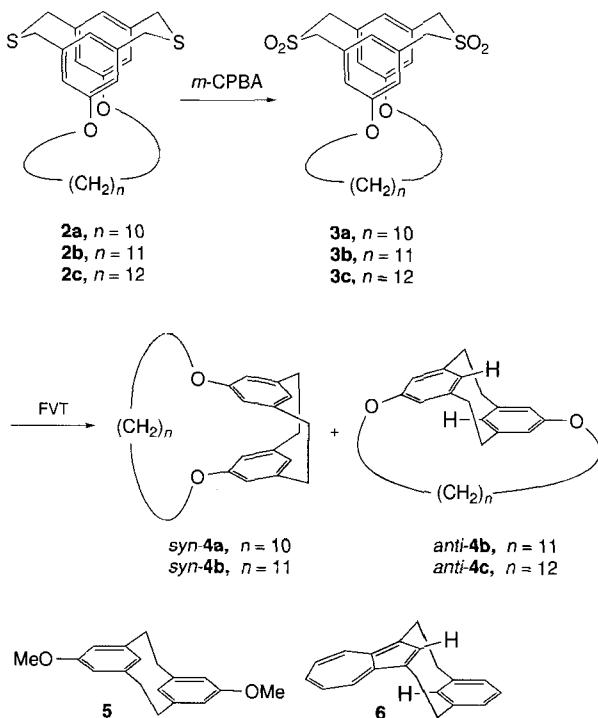
** Überbrückte [2.2]Metacyclophane, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom kanadischen Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) gefördert.

das interne Proton des „inneren“ Rings weiter in den abschirmenden Kegel des „äußersten“ Rings bewegt und so ^1H -NMR-Signale bei außerordentlich hohem Feld zu erwarten sind. Gleichzeitig sollte sich das interne Proton des äußeren Rings aus dem abschirmenden Kegel des inneren Rings entfernen. Durch eine weitere Verkürzung der Brücke würde das *anti*-Konformer schließlich weniger stabil als das *syn*-Konformer (**1C**). Bei einer bestimmten Brückenlänge könnten beide Konformere aufgrund ähnlicher Energien koexistieren. Durch Modifizierung des Brückenaufbaus wäre dabei eine „Feinabstimmung“ des Systems möglich.

Da *syn*-[2.2]Metacyclophane bei 0 °C glatt zum *anti*-Konformer isomerisiert^[3], sollte auch eine gegenseitige Umwandlung bei Raumtemperatur stattfinden. Allerdings unterscheiden sich die Strukturen der beiden Konformere stark; ihre gegenseitige Umwandlung ist daher mit einer erheblichen Reorganisation des Moleküls verbunden, die die Energiebarriere zwischen den Konformeren erhöhen sollte. Das *syn*-Konformer weist im Unterschied zum *anti*-Konformer einen Hohlraum auf, in den Gastmoleküle oder Ionen aufgenommen werden können. So besteht ein großes Potential für die Entwicklung molekularer Bauteile auf der Basis dieser Isomerisierung. Durch eine geeignete Funktionalisierung der Brücke könnten maßgeschneiderte Wirtverbindungen für ausgewählte Gastmoleküle erhalten werden. Wir berichten hier über Synthese und Konformationsverhalten von überbrückten [2.2]Metacyclophanen der ersten Generation.

Die Dithiacyclophane **2a–c** wurden analog zu einem niedrigeren Homologen dieser Reihe^[7] durch Kupplung der entsprechenden Tetrabromide mit $\text{Na}_2\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[8] hergestellt (Schema 1). Durch Oxidation von **2a–c** mit *m*-Chlorperbenzoësäure (*m*-CPBA) entstanden die bemerkenswert löslichen Bissulfone **3a–c** (95–100 %), deren Thermolyse im Vakuum die überbrückten [2.2]Metacyclophane **4a–c** in 45–69 % Ausbeute lieferte. Die Verbindung **4a** (12gliedrige Brücke, 54 %) wurde ausschließlich aus *syn*-Konformer erhalten. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (Tabelle 1) deuten auf zwei Symmetrieebenen hin: Das Signal der internen aromatischen Protonen befindet sich bei δ = 6.19. Anders als **4a** liegt **4c** (14gliedrige Brücke, 45 %) ausschließlich als *anti*-Konformer vor. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (Tabelle 1) deuten auf nur eine Symmetrieebene hin: Die Signale der internen aromatischen Protonen werden bei δ = 4.83 und 3.30 beobachtet. Das Signal bei höherem Feld wird willkürlich dem internen Proton des inneren Rings zugeordnet. Mit *anti*-5,13-Dimethoxy[2.2]metacyclophan **5**^[9] als Referenzverbindung ($\delta(\text{H}_1)$ = 4.08) betragen die $\Delta\delta$ -Werte für die beiden internen Protonen –0.75 (äußerer Ring) und 0.78 (innerer Ring). Das am stärksten hochfeldverschobene Signal für die Brückiprotonen tritt bei δ = 0.50 auf.

Das 300 MHz- ^1H -NMR-Spektrum (Tabelle 1) des Rohpyrolysats von **3b** (13gliedrige Brücke) deutet auf das Vorliegen von *syn*-**4b** und *anti*-**4b** im Verhältnis von ca. 2.5:1 hin, die chroma-



Schema 1. Synthese der überbrückten [2.2]Metacyclophane **4a–c**; FVT = Flash-Vakuum-Thermolyse.

Tabelle 1. ¹H- und ¹³C-NMR Daten für **4a–c** und **5** [a]

syn-4a:	$\delta_H = 6.19$ (s, 2H), 5.99 (d, $J = 1.2$ Hz, 4H), 3.67 (t, $J = 5.9$ Hz, 4H), 3.08 (AA'BB'-Halbspektrum, 4H), 2.80 (AA'BB'-Halbspektrum, 4H), 1.69 (m, 4H), 1.40 (m, 12H); $\delta_C = 159.2, 138.9, 131.1, 112.7, 66.6, 35.6, 28.7, 26.9, 26.2, 24.7$
syn-4b:	$\delta_H = 6.17$ (s, 2H), 5.99 (s, 4H), 3.66 (t, $J = 6.6$ Hz, 4H), 3.06 (AA'BB'-Halbspektrum, 4H), 2.80 (AA'BB'-Halbspektrum, 4H), 1.66 (m, 4H), 1.38 (m, 14H); $\delta_C = 159.1, 139.0, 131.1, 112.9, 67.5, 35.6, 28.5, 26.7, 26.4, 24.4$
anti-4b:	$\delta_H = 6.83$ (d, $J = 1.1$ Hz, 2H), 6.67 (s, 2H), 5.07 (s, 1H), 4.30 (t, $J = 6.2$ Hz, 2H), 4.11 (t, $J = 5.4$ Hz, 2H), 3.13 (ABXY-Teilspektrum, 2H), 3.03 (s, 1H), 2.92 (ABXY-Teilspektrum, 2H), 2.32 (ABXY-Teilspektrum, 2H), 2.09 (ABXY-Teilspektrum, 2H), 1.69, (m, 2H), 1.46 (m, 2H), 1.18 (m, 2H), 0.93 (m, 2H), 0.76 (m, 4H), 0.53 (m, 4H), 0.37 (m, 2H); $\delta_C = 160.6, 157.5, 143.8, 136.2, 134.7, 129.1, 117.7, 117.4, 72.2, 70.1, 41.5, 39.5, 30.4, 29.9, 29.9, 29.5, 29.1, 28.1, 27.6, 26.2, 26.0$
anti-4c:	$\delta_H = 6.76$ (s, 2H), 6.68 (s, 2H), 4.83 (s, 1H), 4.32 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 4.18 (t, $J = 5.1$ Hz, 2H), 3.30 (s, 1H), 3.10 (ABXY-Teilspektrum, 2H), 2.94 (ABXY-Teilspektrum, 2H), 2.25 (ABXY-Teilspektrum, 2H), 2.07 (ABXY-Teilspektrum, 2H), 1.70 (m, 2H), 1.52 (m, 2H), 1.31 (m, 2H), 1.07 (m, 2H), 0.81 (m, 8H), 0.50 (m, 4H); $\delta_C = 159.5, 158.9, 143.0, 137.1, 133.4, 129.3, 116.5, 115.9, 70.7, 68.5, 41.6, 39.9, 30.3, 30.2, 29.9, 29.8, 29.6, 29.0, 28.2, 28.1, 26.1, 24.9$
anti-5:	$\delta_H = 6.62$ (d, $J = 1.2$ Hz, 4H), 4.08 (t, $J = 1.0$ Hz, 2H), 3.83 (s, 6H), 3.01 (AA'XX'-Halbspektrum, 4H), 2.13 (AA'XX'-Halbspektrum, 4H); $\delta_C = 160.5, 140.5, 129.5, 110.7, 55.3, 41.0$

[a] ¹H-NMR: 300 MHz, TMS; ¹³C-NMR: 75 MHz, TMS.

tographisch (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ 1/1, R_f (*syn*-4b) = 0.40; R_f (*anti*-4b) = 0.25) leicht getrennt werden konnten (Ausbeute 20% bzw. 49%). Die Signale der internen Protonen von *syn*-4b treten bei $\delta = 6.17$ und die von *anti*-4b bei $\delta = 5.07$ (äußerer Ring) sowie 3.03 (innerer Ring) auf. Diese chemischen Verschiebungen sind denen des Azulenophans **6**^[10] sehr ähnlich, für das Mitchell^[2a] einen Kippeffekt wie in **1B** diskutiert. Bezogen auf die Signallagen von **5** betragen die $\Delta\delta$ -Werte –0.99 (äußerer Ring) und 1.05 (innerer Ring). Das am stärksten hochfeldverschobene Signal der Brückenprotonen liegt bei $\delta = 0.37$. Bei Raumtemperatur wandeln sich die Konformere langsam ineinander um, wie anhand des allmählichen Auftretens von Signalen des jeweils anderen Konformers im ¹H-NMR-Spektrum einer Lösung des ursprünglich reinen Konformers erkennbar ist^[11]. Durch Integration der Signale der aromatischen Protonen bei niedrigem Feld wurde das *anti:syn*-Verhältnis bei Raumtemperatur zu ca. 5.9:1 bestimmt ($\Delta G \approx 1.1 \text{ kcal mol}^{-1}$). Bemerkenswert ist auch, daß die Isomerisierung von *anti*-**4b** zu *syn*-**4b** erst das zweite dokumentierte Beispiel für die *anti:syn*-Isomerisierung eines [2.2]Metacyclophans ist^[12].

Wir haben gezeigt, daß sich durch eine 13gliedrige Brücke die beiden Konformere des überbrückten [2.2]Metacyclophans energetisch so angleichen, daß sie sich bei Raumtemperatur langsam ineinander umwandeln. Die Verbindung **4b** ist damit ein Prototyp für molekulare Bauelemente.

Experimentelles

Allgemeines Verfahren zur Thermolyse der Sulfone **3a–c** [13]: Eine Lösung des jeweiligen Bissulfons (200–300 mg je Umsetzung) wurde in ca. 40 mL CH_2Cl_2 am Rotationsverdampfer eingeengt, so daß eine dünne Substratschicht an der Oberfläche des Kolbens zurückblieb. Nach Abschluß eines Kühlfingers wurde das Bissulfon im Vakuum (ca. 10^{-1} mm Hg) durch starkes Erhitzen sublimiert. Nach Belüftung mit Stickstoff wurde das Sublimat mit CH_2Cl_2 in den Kolben zurückgewaschen und das Verfahren wiederholt. Die so erhaltenen Sublimate wurden zusammen mit dem Rückstand an SiO_2 mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ (1/4 bis 1/1-Gradient) als Eluens chromatographiert.

Eingegangen am 8. März,
veränderte Fassung am 5. Juni 1996 [Z 8911]

Stichworte:

Cyclophane · Metacyclophane · Isomerisierungen

- [1] C. J. Brown, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3278–3285; Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, *33*, 754–761.
- [2] Zu umfassenden Besprechungen der *syn/anti*-Isomerie in [2.2]Metacyclophannen siehe: R. H. Mitchell in *Cyclophanes*, Vol. 1 (Hrsg.: P. M. Kechn, S. M. Rosenfeld), Academic Press, New York, 1983, S. 239–310; F. Vögtle, *Cyclophan-Chemie*, Teubner, Stuttgart, 1990; F. N. Diederich, *Cyclophanes*, Royal Society of Chemistry, London, 1991.
- [3] R. H. Mitchell, T. K. Vinod, G. W. Buschell, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3487–3497.
- [4] D. Kamp, V. Boekelheide, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3470–3475; R. H. Mitchell, G. J. Bodwell, T. K. Vinod, K. S. Weerawarna, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 3287–3290.
- [5] H. Meier, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1425–1447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1399–1420, zit. Lit.; I. Nishimura, Y. Horikoshi, Y. Wada, H. Takahashi, M. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3485–3489; zit. Lit.
- [6] V. Boekelheide, R. A. Hollins, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3201–3208.
- [7] G. J. Bodwell, J. N. Bridson, T. J. Houghton, J. W. J. Kennedy, M. R. Mannion, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1418–1420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1320–1321.
- [8] G. J. Bodwell, T. J. Houghton, H. E. Koury, B. Yarlagadda, *Synlett* **1995**, 751–752.
- [9] Diese Verbindung wurde analog zu **4a–c** hergestellt.
- [10] Y. Nesumi, T. Nakazawa, I. Murata, *Chem. Lett.* **1979**, 771–774.
- [11] Eine vollständige Beschreibung der thermodynamischen Parameter dieser und ähnlicher Verbindungen wird an anderer Stelle veröffentlicht.
- [12] Zum ersten Beispiel siehe Y.-H. Lai, Z.-L. Zhou, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 8275–8278.
- [13] Ofentechniken (H. A. Staab, M. Haenel, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 2190–2202) für die Thermolyse sind möglicherweise vorzuziehen, aber das hier beschriebene Verfahren ist einfach, reproduzierbar, liefert die Produkte in akzeptablen Ausbeuten und erfordert keine Spezialapparatur.