


Key Words: Cyclophane / [3.3]Metacyclophane, conformation of

niques. ^1H -NMR studies and X-ray structure analyses of both phanes **5** and **9** prove their unprecedented conformations.

triumhydrid als Base)^[8]. Die Lösungsmittelmenge konnte im Vergleich zu den in der Literatur mit Phasentransferkatalysator unter Verdünnungsbedingungen beschriebenen Methoden^[9] stark verringert werden.

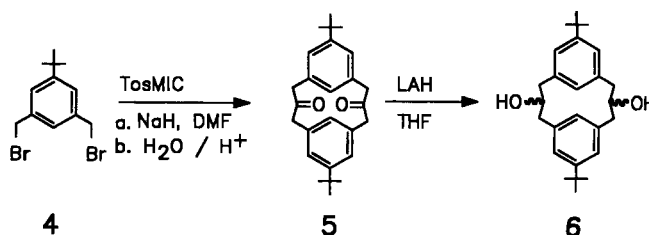


A **1:** X = S
2: X = Se
3: X = CH₂

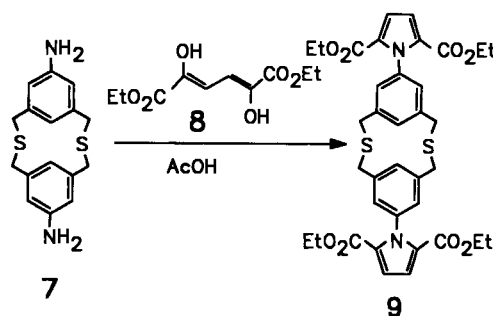
B **syn**

Wir konnten nun zwei Vertreter dieser [3.3]Metacyclophane mit bevorzugter *anti*-Konformation darstellen und charakterisieren^[7]: das carbocyclische [3.3]Phan **5** und das Dithiaphan **9**. Bei der Reduktion der Carbonylfunktionen von **5** zum Dialkohol **6** geht die bevorzugte Konformation von *anti* (**5**) in *syn* (**6**) über.

Die Darstellung von **5** gelang ausgehend von der Bis-(brommethyl)-Verbindung **4** mit TosMIC (DMF und Na-



Die Darstellung des Dipyrrolyl-substituierten [3.3]Dithiaphans **9** gelang durch Umsetzung des Diamino[3.3]-metacyclophans **7**^[12] mit 2,5-Dihydroxymuconsäure-di-



ethylester (8)^[13]. Durch verbesserte Aufarbeitung^[14] konnte die Ausbeute an 7 von 28 auf 43% gesteigert werden.

Röntgenstruktur

Röntgenstrukturanalysen von 5 und 9 beweisen die *anti*-Konformation im Kristall (Abb. 1). Die raumbeanspruchenden extraannularen Substituenten dürften in beiden Fällen die Einnahme dieser Konformation im Kristallgitter beeinflussen, da sie sich in der *syn*-Konformation räumlich stören können. Auffällig ist zudem die gleichartige Ausrichtung der Carbonylgruppen der Verbindung 5.

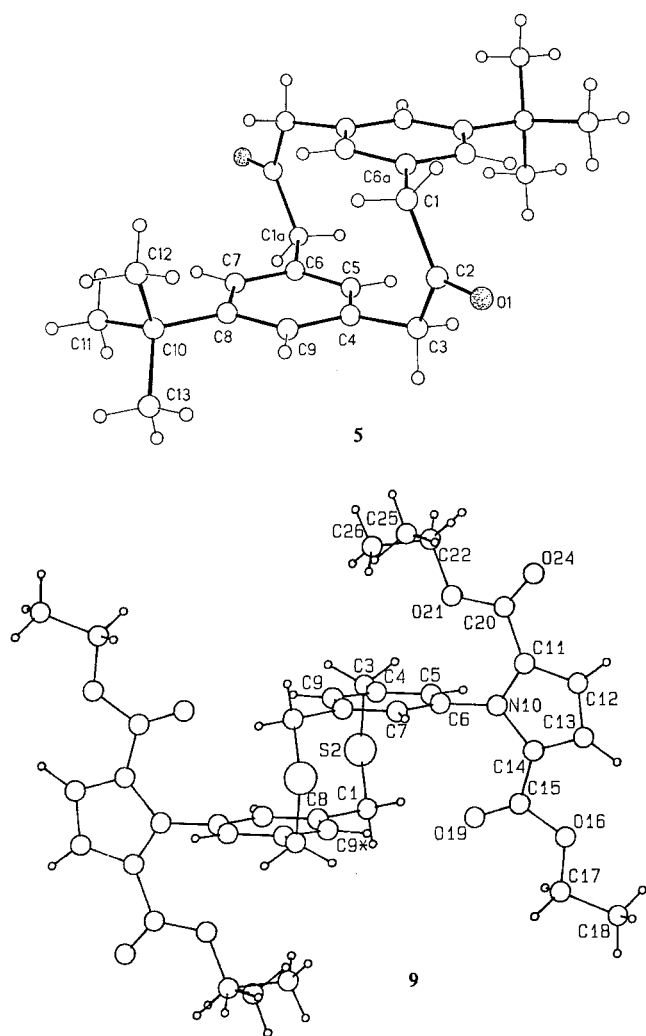


Abb. 1. Perspektivische Ansicht der Moleküle 5 und 9 mit Bezeichnung der Atome

Die Röntgenstruktur von 9 zeigt neben der *anti*-Konformation die nahezu orthogonale Anordnung des Pyrrol-Systems zum Benzolring. Die Desorientierung der Ethylgruppen ist auf zwei verschiedene Ausrichtungen der gleichen Methylgruppen (C25 und C26) zurückzuführen. Die Belegungsrate beträgt für C25 0.65, für C26 0.35. Chemisch repräsentieren sie lediglich eine Methylgruppe.

¹H-NMR Spektren

In den ¹H-NMR-Spektren der [3.3]Cyclophane 5 und 9 sind stark hochfeldverschobene intraannuläre Protonen (H_i) bei δ = 5.53 (5) bzw. 6.52 (9) zu erkennen: Auch in Lösung liegt daher nicht die *syn*-, sondern überwiegend die *anti*-Konformation vor, in welcher die intraannulären Protonen (H_i) abgeschirmt und ihre Signale zu hohem Feld verschoben werden. Dieser Sachverhalt wurde bislang nur bei den [2.2]Metacyclophanen beobachtet^[15].

Bei der Reduktion zum Dialkohol 6 legt das ¹H-NMR-Spektrum den Übergang zur *syn*-Konformation in 6 nahe, da das Signal des intraannulären Protons H_i nun bei δ = 7.8 erscheint. Die Umwandlung des Carbonyl-C-Atoms von sp² zu sp³ durch die Reduktion zum Alkohol 6 dürfte den Übergang der *anti*- in die *syn*-Konformation beeinflussen. Die Reduktion führt zu einem Gemisch der Diastereomere (1:1).

Aus der Untersuchung kann allgemein gefolgert werden, daß die *syn*-Konformation bei [3.3]Phanen durch voluminöse Substituenten an der Peripherie der Aromatenringe gegenüber der *anti*-Konformation destabilisiert wird.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: Bruker WH 200 (200 MHz). — ¹³C-NMR: WH-90 (20.64 MHz). — Schmelzpunkte: Kofler-Mikroskop-Heiztisch. — MS: MS-30 und MS-50 A.E.I. — Dünnschichtchromatographie: DC-Alufolien, Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck). — Säulenchromatographie: Kieselgel (63–100 µm) (Merck). — IR: Bruker IFS 113.

6,15-Di-tert-butyl[3.3]metacyclophan-2,11-dion (5): TosMIC (3.90 g, 0.02 mol) und 6.40 g (0.02 mol) Dibromid 4 werden unter Argon in Dimethylformamid (DMF) gelöst, das über Molekülsieb (4 Å) getrocknet wurde. Hierzu tropft man unter starkem Rühren während 1 h eine Suspension von 1.80 g (0.06 mol) Natriumhydrid in DMF. Man läßt 5 h bei Raumtemp. rühren, hydrolysiert überschüssiges NaH mit 100 g Eis, extrahiert mit 3 × 50 ml Dichlormethan und engt schließlich nach Trocknen mit MgSO₄ auf ca. 20 ml Lösungsmittelvolumen ein. Nachfolgend hydrolysiert man mit 20 ml konz. Salzsäure, wobei die Hydrolysezeit von 15 min nicht überschritten werden sollte. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird zunächst mit Dichlormethan/Methanol (20:1, v/v) an Kieselgel eluiert; Ausb. 0.75 g (20%), Schmp. 176–179°C. — MS (70 eV): m/z = 376.2400 [M⁺], ber. 376.2402. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.34 (s, 18H, CH₃), 3.50 (s, 8H, CH₂), 5.53 (s, 2H, H_{arom}, H_i), 7.17 (s, 4H, H_{arom}). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 31.37, 34.68, 50.27, 125.43, 132.54, 133.39, 152.23, 207.35. — IR (KBr): ν̄ = 1705 (C=O) cm⁻¹.

C₂₆H₃₂O₂ (376.5) Ber. C 82.94 H 8.57 Gef. C 82.43 H 8.58

6,15-Di-tert-butyl[3.3]metacyclophan-2,11-diol (6): Eine Lösung von 100 mg (0.26 mmol) 5 in 10 ml absol. THF wird unter Eiskühlung langsam zu einer Suspension von 100 mg (2.63 mmol) LiAlH₄ in 20 ml absol. THF getropft. Anschließend wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. Man hydrolysiert durch Zugabe von 50 ml Wasser und filtriert von unlöslichem Rückstand ab. Die wäßrige THF-Phase wird dreimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgt chromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan/Methanol (10:1, v/v) als Eluent; Ausb. 93 mg (95%), Schmp. 173–176°C. — MS (70 eV): m/z = 380.2723 [M⁺], ber. 380.2715. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.03 (s, 18H, CH₃), 2.55

(m, 4H, CH₂), 2.89 (m, 4H, CH₂), 3.69 (m, 2H, CH), 4.20 (m, 2H, CH), 4.82 (s, br, 2H, OH), 4.93 (s, br, 2H, OH), 6.58 (s, 4H, H_{arom}), 6.71 (s, 2H, H_{arom}). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 31.04, 33.94, 44.99, 67.70, 123.38, 135.11, 135.52, 149.67.

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-3}$) von **5** (oben) und **9** (unten). Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors. Koordinaten und Koeffizienten U_{iso} (\AA^2) der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome der asymmetrischen Einheit von **9** mit den Standardabweichungen der letzten Stelle in Klammern. Die äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren wurden nach der allgemeinen Formel $U_{iso} = [U(11) \times U(22) \times U(33)]^{1/3}$ berechnet

	x	y	z	U(eq)
O(1)	-976(4)	9442(2)	1854(2)	102(1)
C(1)	-2506(4)	7179(3)	1548(2)	58(1)
C(2)	-673(4)	8183(2)	1448(2)	54(1)
C(3)	1532(4)	7663(2)	812(3)	61(1)
C(4)	2055(3)	5938(2)	849(2)	46(1)
C(5)	2292(3)	5212(2)	-338(2)	46(1)
C(6)	2525(3)	3614(2)	-287(2)	44(1)
C(7)	2646(3)	2743(2)	949(2)	46(1)
C(8)	2507(3)	3432(2)	2154(2)	44(1)
C(9)	2183(3)	5041(2)	2072(2)	47(1)
C(10)	2609(4)	2480(3)	3533(2)	54(1)
C(11)	3358(6)	807(3)	3384(3)	91(1)
C(12)	388(5)	2483(4)	4405(3)	106(1)
C(13)	4056(6)	3196(4)	4271(3)	100(2)
				U(iso)
S(2)	0.20689(6)	0.97593(6)	0.15193(8)	0.0509
O(16)	0.2088(2)	1.5513(2)	-0.0277(2)	0.0505
O(19)	0.2909(2)	1.3359(2)	-0.0320(2)	0.0526
O(21)	0.7692(2)	1.2926(2)	0.4769(2)	0.0573
O(24)	0.7968(2)	1.4948(2)	0.5696(2)	0.0720
C(1)	0.2163(2)	1.0331(2)	-0.0284(3)	0.0448
C(3)	0.3696(3)	0.9994(3)	0.2971(3)	0.0559
C(4)	0.4707(2)	1.0651(2)	0.2482(2)	0.0395
C(5)	0.4502(2)	1.1998(2)	0.2707(2)	0.0381
C(6)	0.5412(2)	1.2573(2)	0.2178(2)	0.0340
C(7)	0.6493(2)	1.1852(2)	0.1398(2)	0.0354
C(8)	0.6704(2)	1.0507(2)	0.1171(2)	0.0361
C(9)	0.5825(2)	0.9918(2)	0.1745(2)	0.0393
C(11)	0.6090(2)	1.4680(2)	0.3528(2)	0.0410
C(12)	0.5554(3)	1.5974(2)	0.3333(3)	0.0475
C(13)	0.4339(3)	1.6070(2)	0.2105(3)	0.0460
C(14)	0.4143(2)	1.4828(2)	0.1549(2)	0.0380
C(15)	0.3014(2)	1.4446(2)	0.0241(3)	0.0405
C(17)	0.0879(2)	1.5342(2)	-0.1583(3)	0.0492
C(18)	-0.0057(3)	1.6669(3)	-0.1757(4)	0.0650
C(20)	0.7335(3)	1.4208(2)	0.4763(3)	0.0495
C(22)	0.8911(4)	1.2415(3)	0.6001(4)	0.0729
C(25)#	1.0339(6)	1.2205(6)	0.5609(7)	0.087(1)
C(26)*	0.970(1)	1.121(1)	0.528(1)	0.096(3)
N(10)	0.5215(2)	1.3970(2)	0.2421(2)	0.0368

*: Besetzung 0.35 und isotrop verfeinert. — #: Besetzung 0.65 und isotrop verfeinert.

6,15-Bis[2,5-bis(ethoxycarbonyl)-1-pyrrolyl]-2,11-dithia[3.3]-metacyclophan (**9**): 0.10 g (0.3 mol) 6,15-Diamino-2,11-dithia[3.3]metacyclophan (**7**) und 0.15 g (0.7 mol) 2,5-Dihydroxy-mocon-säure-diethylester (**8**) werden in 50 ml entgaster Essigsäure 15 min unter Rückfluß erhitzt. Das Lösemittel wird abdestilliert und das Rohprodukt an Kieselgel mit Dichlormethan/Aceton (80:1, v/v) eluiert. Anschließend wird aus Ethanol umkristallisiert: Ausb. 0.18 g (78%) **9**, Schmp. 182–184 °C. — MS (70 eV): m/z = 690.2074 [M^+], ber. 690.2074. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.20 (t, 12H, CH₃), 3.68 (s, 8H, CH₂), 4.13 (q, 8H, H_{arom}, H_i), 6.52 (s, br, 2H, H_{arom}, H_i), 7.00 (s, 4H, H_{pyrrol}). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.31, 34.73, 60.49, 116.56, 126.98, 129.37, 134.23, 137.01, 139.86, 159.86.

C₃₆H₃₈N₂O₈S₂ (690.8) Ber. C 62.59 H 5.54 N 4.06
Gef. C 62.58 H 5.64 N 4.15

Röntgenkristallstrukturanalyse von **5**^[16]: Die Züchtung des Kristalls erfolgte durch Unterschichtung von Methanol mit einer Lösung von **5** in Trichlormethan.

Kristalldaten für **5**: Formel C₂₆H₃₂O₂, Molmasse 376.5 g mol⁻¹, Kristallgröße 0.40 × 0.50 × 0.60 mm, Kristallfarbe farblos, Kristallsystem triklin, Raumgruppe P1̄, a = 6.465(1), b = 8.680(1), c = 10.005(2) Å, α = 83.08(1), β = 78.45(1), γ = 85.47(1)°, V = 545.2(2) Å³, Z = 1, $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ = 0.070 mm⁻¹, d_{ber} = 1.147 g cm⁻³, $F(000)$ = 204, Siemens-R3m/V-Diffraktometer, Meßmethode ω -Scans, Scanbreite (in °) 1.20, $2\Theta_{\text{max}}$ = 50° (h : -7 → +7, k : -10 → 10, l : 0 → 11), Raumtemperatur, Mo-K α -Strahlung (λ = 0.71073 Å), gemessene Reflexe 2043, unabhängige Reflexe 1924, beobachtete Reflexe 1533 [$F > 3\sigma(F)$], 127 verfeinerte Parameter, Lösung der Struktur mit Direkten Methoden (full-matrix least-squares), H-Atome durch Differenzelektronendichte-Bestimmung lokalisiert und mit einem Reiter-Modell verfeinert, R = 0.057, R_w = 0.064 [$w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0007 F^2$], Restelektronendichte 0.18 e Å⁻³.

Röntgenkristallstrukturanalyse von **9**^[16]: Die Züchtung des Kristalls erfolgte durch Dampfdiffusion von Petrolether (40–60 °C) in eine Lösung von **9** in Dioxan.

Kristalldaten für **9**: Formel C₃₆H₃₈N₂O₈S₂, Molmasse 690.8 g mol⁻¹, Kristallgröße 0.20 × 0.30 × 0.24 mm, Kristallfarbe farblos, Kristallsystem triklin, Raumgruppe P1̄, a = 9.630(1), b = 10.707(1), c = 8.775(1) Å, α = 99.73(1), β = 103.61(1), γ = 75.61(1)°, V = 847.0(2) Å³, Z = 1, d_{ber} = 1.354 g cm⁻³, $F(000)$ = 362, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Meßmethode $\omega/2\Theta$ -Scans, Scanbreite (in °) 0.50 + 0.34 tan Θ , $2\Theta_{\text{max}}$ = 50° (h : -1 → 11, k : -12 → 12, l : -10 → 10), Raumtemperatur, Mo-K α -Strahlung (λ = 0.71073 Å), Extinktionskorrektur, gemessene Reflexe 3359, unabhängige Reflexe 2975, verfeinerte Parameter 216, Lösung der Struktur mit Direkten Methoden (full-matrix least-squares), H-Atome wurden berechnet (C–H Bindungslänge 1 Å) und als Reiter-Atome mit festem isotropen Temperatur-Faktor ($U = 0.08$ Å²) verfeinert. R = 0.041, R_w = 0.051 ($w = w/[1.0 - (\Delta F/6 \cdot \sigma F)^2]$), Restelektronendichte 0.35 e Å⁻³. Die Programme SHELXTL-Plus^[17], SHELXS^[18], CRYSTALS^[19] und PLUTO^[20] wurden benutzt.

Atomkoordinaten für die Röntgenstrukturen der Verbindungen **5** und **9** vgl. Tab. 1 und Abb. 1.

CAS-Registry-Nummern

4: 64726-28-9 / **5**: 136953-08-7 / **6**: 136953-09-8 / **7**: 137036-73-8 / **8**: 129363-88-8 / **9**: 136953-10-1

[1] J. J. Harrison, D. C. Young, A. Gutierrez, S. Rafii, J. Claidy, M. F. Semmelhack, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7508–7514.

[2] W. Anker, G. W. Bushnell, R. H. Mitchell, *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 3080–3087.

- [3] F. Vögtle, *Cyclophan-Chemie*, B. G. Teubner, Stuttgart, **1990**; R. H. Mitchell, K. S. Weerawarna, G. W. Bushnell, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 907–910.
- [4] K. Böckmann, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 1065–1073.
- [5] F. Vögtle, L. Rossa, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 534–549; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 6, 514. Erst kürzlich konnten auch zum ersten Mal konformativ stabile [2.2]Metacyclophane mit *syn*-Struktur erhalten werden: J. Nishimura, Y. Horikoshi, Y. Wada, H. Takahashi, M. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3485–3489; vgl. R. H. Mitchell, T. K. Vinod, G. W. Bushnell, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3340–3342.
- [6] M. Hojjatie, S. Muralidharan, H. Freiser, *Tetrahedron* **1989**, 45, 1611–1622; G. R. Newkome, S. Pappalardo, F. R. Fronczek, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5152–5153.
- [7] Vgl. F. Bottino, M. Di Grazia, P. Finocchiaro, F. R. Fronczek, A. Mamo, S. Pappalardo, *J. Org. Chem.* **1983**, 53, 3521–3529; Y. Matsuda, H. Goton, K. Kanton, H. Matsumoto, M. Yamashita, K. Takahashi, S. Ide, *Heterocycles* **1990**, 31, 983–986.
- [8] O. Possel, A. M. van Leusen, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4229–4232.
- [9] K. Kurosawa, M. Suenaga, T. Inazu, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 5335–5338.
- [10] K. Kobiro, M. Takahashi, N. Nishikawa, K. Kakiuchi, Y. Tobe, Y. Odaira, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 3825–3826.
- [11] T. Shinmyozu, Y. Hirai, T. Inazu, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 1551–1555.
- [12] D. J. Wilson, V. Boekelheide, R. W. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 6302–6304.
- [13] R. Kuhn, K. Dury, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1949**, 564, 32–35.
- [14] Man filtriert das Rohprodukt, das in ca. 12 h zum Teil auskristallisiert, ab und destilliert das Lösemittel anschließend i. Vak. (20 Torr, 30 °C) ab. Der Rückstand wird mit heißem Ethanol und heißem Wasser gewaschen und aus Dimethylformamid umkristallisiert (vgl. Lit.^[12]).
- [15] F. Vögtle, A. Ostrowicki, P. Knops, P. Fischer, H. Reuter, M. Jansen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1757–1760.
- [16] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-320356 (5) und -55858 (9), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [17] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-Plus*, Siemens Analytical Instruments, Inc. Madison, Wisconsin, USA, **1989**.
- [18] M. Sheldrick in *Crystallographic Computing 3* (Hrsg.: G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard), Oxford University Press, Oxford, England, **1985**, 175–189.
- [19] B. Carruthers, D. Watkin, *CRYSTALS*, Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, England, **1990**.
- [20] W. D. S. Motherwell, W. Clegg, *PLUTO78*, University of Cambridge, Cambridge, England, **1978**.

[327/91]