

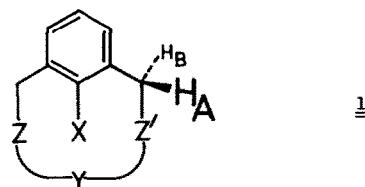
STERISCHE WECHSELWIRKUNGEN IM INNERN CYCLISCHER VERBINDUNGEN, 14¹⁾:
DIAZA- UND DIOXA-PHANE²⁾

Fritz Vögtle und Peter Neumann

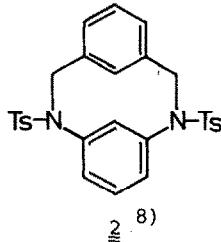
Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Received in Germany 25 November 1969; received in UK for publication 10 December 1969)

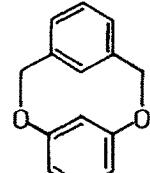
An einer grösseren Anzahl von Dithia-phanen wurde gezeigt³⁾, dass die Ringinversionsbarrieren cyclischer Verbindungen beträchtlich von der Raumerafüllung intraanularer⁴⁾ Gruppen abhängen können. In dieser Mitteilung soll nun über einige weitere, für ¹H-NMR-Untersuchungen vortrefflich geeignete Vertreter des allgemeinen Phan-Typs 1, und zwar solche mit $Z = Z' = N-R$ (Diaza-phane) sowie $Z = Z' = O$ (Dioxa-phane) und $Z = Z' = C-O$ (Dioxa-dioxo-⁵⁾ phane) berichtet werden.



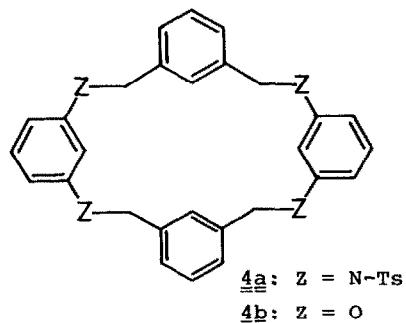
Abweichend von den Ergebnissen in der Schwefelreihe⁶⁾ (1, $Z = Z' = S$) erhielten wir bei Versuchen zur Darstellung von 2 und 3⁷⁾ durch Umsetzung von ω, ω' -Dibrom-m-xylol mit N,N'-Ditosyl-m-phenyldiamin bzw. mit Resorcin auch



2⁸⁾



3

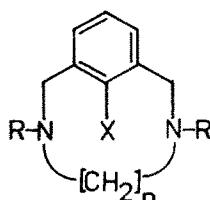
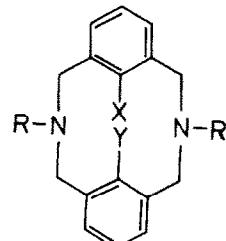
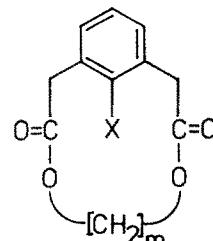


4a: $Z = N-Ts$
4b: $Z = O$

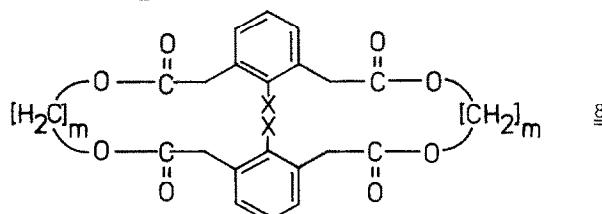
bei sehr hoher Verdünnung ausschliesslich die dimeren Verbindungen 4a⁹⁾ und 4b, deren ¹H-NMR-Spektren bei 35°C erwartungsgemäss je ein Singulett für die Methylen-Protonen aufweisen ($\tau = 5.59$; 4.93; in $CDCl_3$).

Bei der Synthese der 2,(n+3)-Diazal[n+4]metacyclophane 5 ($R = Ts$ ⁸⁾) aus 2-substituierten ω, ω' -Dibrom-m-xylolen und N,N'-Ditosyl- ω, ω' -diaminoalkanen,

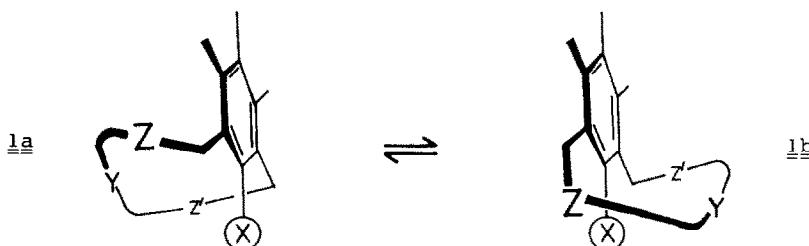
der 2,11-Diaza[3.3]metacyclophane 5 aus substituierten N,N'-Ditosyl- ω , ω' -diamino-m-xylolen und substituierten ω , ω' -Dibrom-m-xylolen und der 3,(m+4)-Dioxa-2,(m+5)-dioxo[m+6]metacyclophane 7 aus 2-substituierten m-Phenylendieissigsäuren und ω , ω' -Dihydroxyalkanen fallen dagegen - wenn für hinreichend hohe Verdünnung gesorgt wird - die gewünschten monomeren Verbindungen an:

567

Arbeitet man in konzentrierterer Lösung, so lassen sich auch hier Dimere, beispielsweise die Lactone 8 isolieren.



Aus den in der Abbildung gezeigten $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 7a und 5c geht hervor, dass auch bei diesen Phanen die Signale der Benzylprotonen sehr schön getrennt von den Absorptionen der übrigen Methylengruppen erscheinen, wodurch die Bestimmung der Ringinversionsbarrieren sehr erleichtert wird. Im übrigen ergibt sich (vgl. Tabelle), dass auch hier niedriggliedrige Ringe mit grossen intraanularen Substituenten X konformativ starr sind (5b, 5c, d, g, h : AB-Systeme für die Benzylprotonen), während bei den Phanen mit grösserer Ringweite und kleiner intraanularer Gruppe der Ringinversionsprozess 1a \rightleftharpoons 1b, der sich anschaulich als Schaukel-Vorgang darstellen lässt, nicht merklich gehindert abläuft (5e, f, 6a, 7a : Benzyl-Singuletts) ¹⁰⁾:



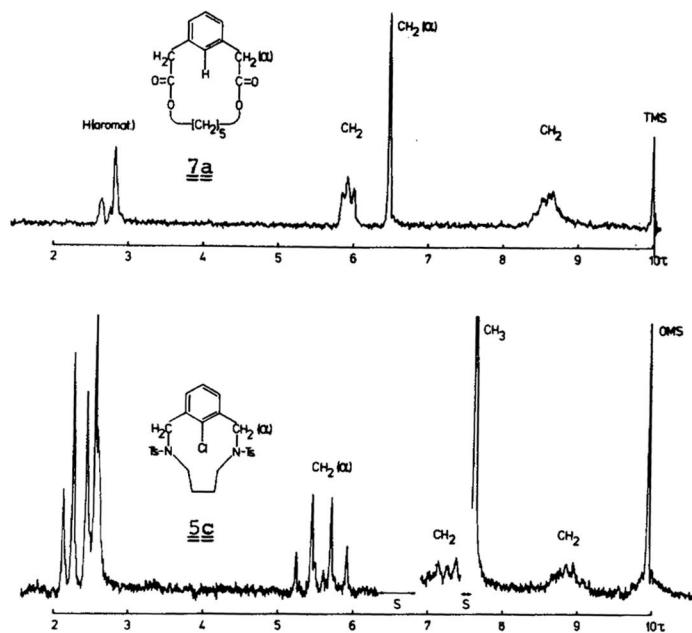


Abbildung: ^1H -NMR-Spektren von 7a (in CCl_4) und 5c (in Dimethylsulfoxid- d_6) bei 35°C (S = Solvens)

Tabelle: Dargestellte Oligo-aza-phane ($\text{R} = \text{Ts}$ ⁸⁾) und Oligo-oxa-phane **11, 12**)

Nr.	n	m	X	Schmp. [$^\circ\text{C}$]	Reinausb. (% d.Th.)	$\tau_{\text{H(A)}}; \tau_{\text{H(B)}}$ (bei 35°C)	$\Delta\nu$ [Hz]	J_{AB} [Hz]	Solvans
<u>4a</u>	-	-	H	248-250	4.5	5.59	-	-	CDCl_3
<u>4b</u>	-	-	H	243-244	3.0	4.93	-	-	CDCl_3
<u>5a</u>	4	-	H	225-227	9.5	5.79	-	-	DMSO-d_6
<u>5b</u>	4	-	F	207-208	3.0	5.66 5.36	18.5	13	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
<u>5c</u>	4	-	Cl	250-252	1.0	5.76 5.34	25.0	13	DMSO-d_6
<u>5d</u>	5	-	F	252-254	9.0	6.32 5.08	74.0	13	DMSO-d_6
<u>5e</u>	6	-	H	182-184	7.5	5.79	-	-	CDCl_3
<u>5f</u>	6	-	F	183-185	5.5	5.73	-	-	DMSO-d_6
<u>5g</u>	6	-	Cl	208-210	12.0	5.78 5.44	19.0	12.5	DMSO-d_6
<u>5h</u>	6	-	Br	223-225	8.5	5.57 5.39	11.0	12.5	DMSO-d_6
<u>6a</u>	-	-	=Y=H	257-259	22.0	5.64	-	-	CDCl_3
<u>7a</u>	-	5	H	80-81	90.0	6.46	-	-	CCl_4
<u>8a</u>	-	4	H	92-93	70.0	6.39	-	-	CDCl_3
<u>8b</u>	-	4	Cl	163-164	75.0	6.20	-	-	CDCl_3

Orientierende Hochtemperatur-¹H-NMR-Messungen ergaben für 5d eine Ringinversionsbarriere $\Delta G_{120}^{\ddagger} = 20.6 \pm 0.6$ kcal/Mol. Sie liegt bemerkenswerterweise um annähernd 5 kcal/Mol höher als die der analogen gleichgliedrigen Dithiaverbindung 1 ($X = F$; $Z = Z' = S$; $Y = [CH_2]_5$)³⁾.

Über den Vergleich der Ringinversionsbarrieren weiterer gleichgliedriger Dithia-, Dioxa- und Diaza-phane werden wir in einer ausführlichen Mitteilung berichten. Die Darstellung weiterer intraanular substituierter Phane des Typs 1, insbesondere solcher mit substituiertem Phenyl als intraanularer Gruppe, ist im Gange.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchung. Den Herren H.J. Opferkuch und W. Rubik sind wir für die Aufnahme der Massenspektren zu Dank verpflichtet.

Literaturverzeichnis und Anmerkungen:

- 1) 13. Mitteilung: F. Vögtle, R. Schäfer, L. Schunder und P. Neumann, in Vorbereitung.
- 2) Zur Nomenklatur der Phane vgl. F. Vögtle und P. Neumann, Tetrahedron Letters, im Druck.
- 3) Vgl. z.B.: F. Vögtle, Chem. Ber. 102, 1784 (1969); Tetrahedron 25, 3231 (1969); Tetrahedron Letters 1969, 3193.
- 4) V. Prelog, W. Küng und T. Tomljenović, Helv. chim. Acta 45, 1352 (1962).
- 5) Diaza- und Dioxa-phane, bei denen sich die Heteroatome unmittelbar am aromatischen Kern befinden, und die sich daher für genaue NMR-Untersuchungen weniger eignen, wurden von A. Lüttringhaus sowie von H. Stetter und von R. C. Fuson schon vor einer Reihe von Jahren dargestellt; Übersicht: B. H. Smith, Bridged Aromatic Compounds, New York - London 1964.
- 6) F. Vögtle, Tetrahedron Letters 1968, 3623; F. Vögtle und A. H. Effler, Chem. Ber. 102, 3071 (1969).
- 7) Die Synthese von 3 wurde schon von F. Reindel und L. Schuberth [Chem. Ber. 57, 369 (1924)] - mit den gleichen Ausgangsprodukten, jedoch ohne Anwendung des Verdünnungsprinzips - versucht; jene Autoren konnten kein definiertes Produkt isolieren.
- 8) $Ts = p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2^-$
- 9) Auch die analoge Umsetzung von 2,6-Bis-brommethyl-pyridin mit N,N' -Ditosyl-m-phenylen diamin führte ausschliesslich zum Dimeren des Typs 4 (Schmp. 200°C, Zers.).
- 10) Diese Befunde stehen mit Kalottenmodell-Betrachtungen (Stuart-Briegleb) in bester Übereinstimmung.
- 11) Für alle Verbindungen wurden zutreffende Elementaranalysen (ausser für 4a) und Massenspektren erhalten. Die Molgewichte von 5a, 5h und 7a wurden ausserdem osmometrisch bestätigt.
- 12) Für die präparative Darstellung der cyclischen Ester sind wir Herrn L. Schunder sehr dankbar.
- 13) Die Ausbeuten wurden nicht optimiert.