

STERISCHE WECHSELWIRKUNGEN IM INNEREN CYCLISCHER VERBINDUNGEN—VI¹

NEUN- BIS DREIZEHNLIEDRIGE DITHIA-METACYCLOPHANE

F. VÖGTLE

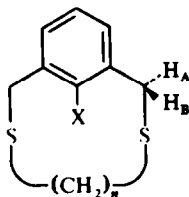
Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Received in Germany 19 February 1969; Received in the UK for publication 4 March 1969)

Zusammenfassung—Es wird über Darstellung und konformative Beweglichkeit von im Ringinnern substituierten Dithia-metacyclophanen der Typen 1 ($X = H, F, Cl, Br; n = 2, 3, 4, 5, 6$) und 8 berichtet. Die mit Hilfe der Protonenresonanz ermittelten Ringinversionsbarrieren liegen erwartungsgemäss umso höher, je kleiner n und je grösser der Raumbedarf von X ist.

Abstract—Synthesis of substituted dithia-metacyclophanes of type 1 ($X = H, F, Cl, Br; n = 2, 3, 4, 5, 6$) and 8 is described. As expected ringinversion-barriers measured by means of PMR spectroscopy are the more elevated if n is smaller and the steric requirement of X is larger.

IM RAHMEN einer systematischen Untersuchung über den Zusammenhang zwischen dem Raumbedarf "innerer" Atome und der konformativen Beweglichkeit eines Ringsystems interessierten uns Ringverbindungen des Typs 1, weil zu erwarten war, dass die im ¹H-NMR-Spektrum isoliert absorbierenden Benzylprotonen dieser Verbindungsklasse eine einfache Bestimmung der Ringinversionsbarrieren mittels der Protonenresonanz ermöglichen würden. Eine Variation des intraanularen²



1

Atoms X sollte sich—bei vorgegebener Ringgliederzahl—in einer Veränderung der Umklappbarriere auswirken, die seinem Raumbedarf entsprechen und daher Rückschlüsse auf diesen zulassen sollte.

Allgemeines zur Darstellung der Dithia-metacyclophane

Die im folgenden beschriebenen Dithia-metacyclophane wurden durch Umsetzung von ω, ω' -Dibrom-*m*-xylol und dessen in 2-Stellung substituierten Derivaten bzw. 2,6-Bis-brommethyl-pyridin mit den Di-natrium-Salzen der entsprechenden 1, ω -Dimercaptoalkane bzw. ω, ω' -Dimercapto-*o*-xylol unter Beachtung des Verdünnungsprinzips dargestellt.

Bei der Durchführung der einzelnen Reaktionen bewährte sich ein neuartiger, in Abb. 1 gezeigter Magnetrühr-"Stab".³ Mit PTFE überzogene Rührmagnete dieses Typs gestatten—trotz des vermehrten Abstands des Magnetstabes vom Magneten des Rührmotors—ein vor allem in grösseren Kolben wirksames und sichereres Rühren als herkömmliche Rührstäbchen, da sie selbst bei hohen Drehzahlen nicht "aus dem Takt kommen". Die "stabilisierende" Wirkung der an den Magnetstab-Enden befindlichen

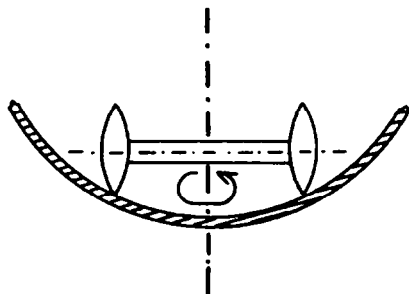
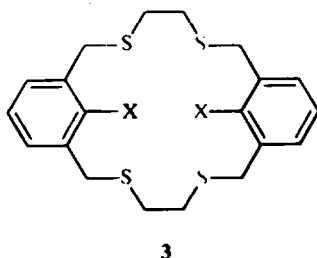
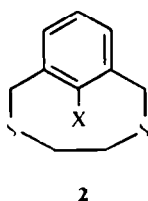


ABB. 1 Ansicht des verwendeten Rührmagneten. (Drehachse fett strichpunktiert; Kolbenboden im Schnitt, schraffiert).

diskusförmigen Scheiben führen wir u.a. darauf zurück, dass ein Ausscheren des Rührmagneten in seiner Längsrichtung, das bei üblichen Rührstäbchen den Beginn des "Taumelns" darstellt, einerseits durch die grössere Stirnfläche der Endscheiben gegenüber dem gerührten Medium und andererseits durch ihren erhöhten Widerstand am Kolbenboden erschwert ist. Die Vorzüge des neuen Rührmagnettyps treten besonders dann in Erscheinung, wenn es gilt, bei Gegenwart von pulverigem bzw. klebrigem Bodenkörper ohne Unterbrechung und Beaufsichtigung zu rühren, wie es bei den im experimentellen Teil beschriebenen Cyclisierungen gewöhnlich der Fall war.

Protonenresonanz-Ergebnisse

2,5-Dithia[6]metacyclophe (2). Die Absorptionen aller Methylenprotonen von 2a (Schmp. 85–86°) sind bei 35° stark verbreitert (Abb. 2b). Bei Temperaturen um 100° bestehen sie nur noch aus zwei Singulets ($\tau = 6.34$; 8.18; in Diphenyläther; Abb. 2a). Beim Abkühlen einer Lösung von 2a beobachtet man gleichfalls eine Verschärfung der Signale; bei -50° hat sich ein Multiplett zwischen $\tau = 6.8$ und 8.0 sowie zwischen $\tau = 9.9$ und 10.8* für die beiden benachbarten Methylengruppen sowie ein AB-System für die Benzylprotonen ($\tau_A = 5.74$; $\tau_B = 6.31$, $J_{AB} = 10$ Hz)



	X	
2a	H	3a
2b	F	3b
	Cl	3c
	Br	3d

* Molekelmodelle zeigen in Übereinstimmung mit dieser aussergewöhnlichen Absorption, dass im Falle einer konfigurativen Fixierung ein H-Atom der nichtbenzyllischen CH_2 -Gruppen direkt über die Benzolring-Ebene zu liegen kommt.

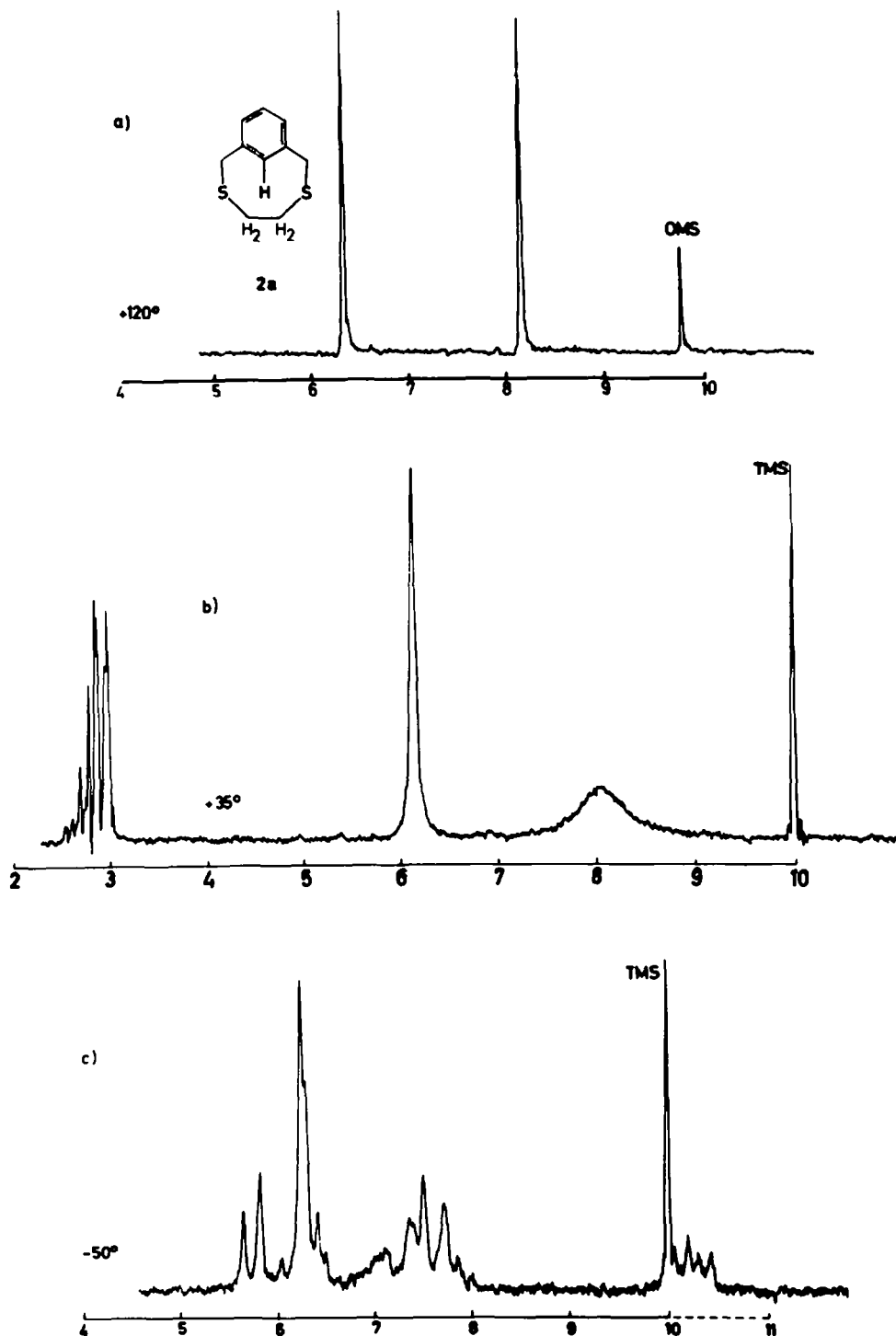


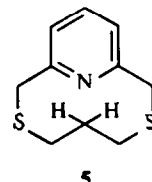
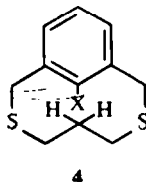
ABB. 2 Temperaturabhängigkeit der Methylenprotonen Resonanz von 2a. Lösungsmittel:
a) Diphenyläther, b) CDCl_3 , c) $\text{CDCl}_3\text{-C}_5\text{H}_5\text{N}$ 1:1.

ausgebildet (Abb. 2c). Für die freie Enthalpie ΔG^\ddagger der Aktivierung des zugrundeliegenden Vorgangs ergibt sich aus diesen Daten, zusammen mit der Koaleszenztemperatur für die Benzylprotonen ($T_c = -20^\circ$), ein Wert von 12.4 kcal/Mol (Tabelle 1).⁴ Für die Temperaturabhängigkeit des ^1H -NMR-Spektrums von **2a** machen wir einen Ringinversionsprozess verantwortlich, dessen Barriere durch die im Grund- und Übergangszustand vorliegenden Ringspannungsverhältnisse bestimmt ist. Eine sterische Wechselwirkung des ins Neunring-Innere ragenden aromatischen Wasserstoffatoms mit der gegenüberliegenden $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$ -Bindung, wie sie für 2,2''-Äthano-*m*-terphenyl⁵ vorgeschlagen wurde, ist wegen des im Vergleich zu jenem grösseren Abstandes der wechselwirkenden Partner auszuschliessen.

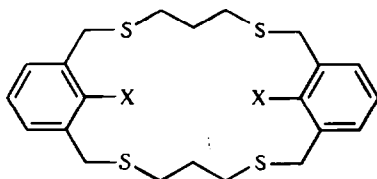
Bei Versuchen zur Darstellung von **2b** wurde dessen Dimeres **3b** (Schmp. 154–155°) isoliert, das im ^1H -NMR-Spektrum zwei Singulett für die CH_2 -Protonen aufweist; geringe Mengen **2b** konnten allerdings massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Ein entsprechendes Dimeres **3a** (Schmp. 170–171°) fiel an, als die Konzentrationen bei der zu **2a** führenden Umsetzung höher gewählt wurden. Auch **3c** und **3d** konnten in guten Ausbeuten isoliert werden.

2,6-Dithia[7]metacyclopheane (**4**) und 2,6-Dithia[7](2,6)pyridinophane (**5**). Je nachdem, ob in sehr verdünnter oder in konzentrierterer Lösung gearbeitet wurde, isolierte man entweder **4a** und **4b** oder die dimeren Verbindungen **6a** und **6b** in reiner Form.

	X
4a	H
b	F
c	Cl
d	Br



Dagegen fielen **4c** und **4d** auch bei hoher Verdünnung als Gemische mit den zugehörigen dimeren Produkten **6c** und **6d** an, auf deren Trennung verzichtet wurde, da die gewünschte Information über die Ringbeweglichkeit auch durch Untersuchung der Temperaturabhängigkeit von Lösungen des analysenreinen Monomer-Dimeren-Gemisches erhalten werden konnte.



	X
6a	H
b	F
c	Cl
d	Br

Die Benzylprotonen von **4a**, **5** und **6a–d** erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum als Singulett (vgl. Abb. 3a, b). Selbst bei -50° findet man im Falle von **4a**, **5** und **6a**

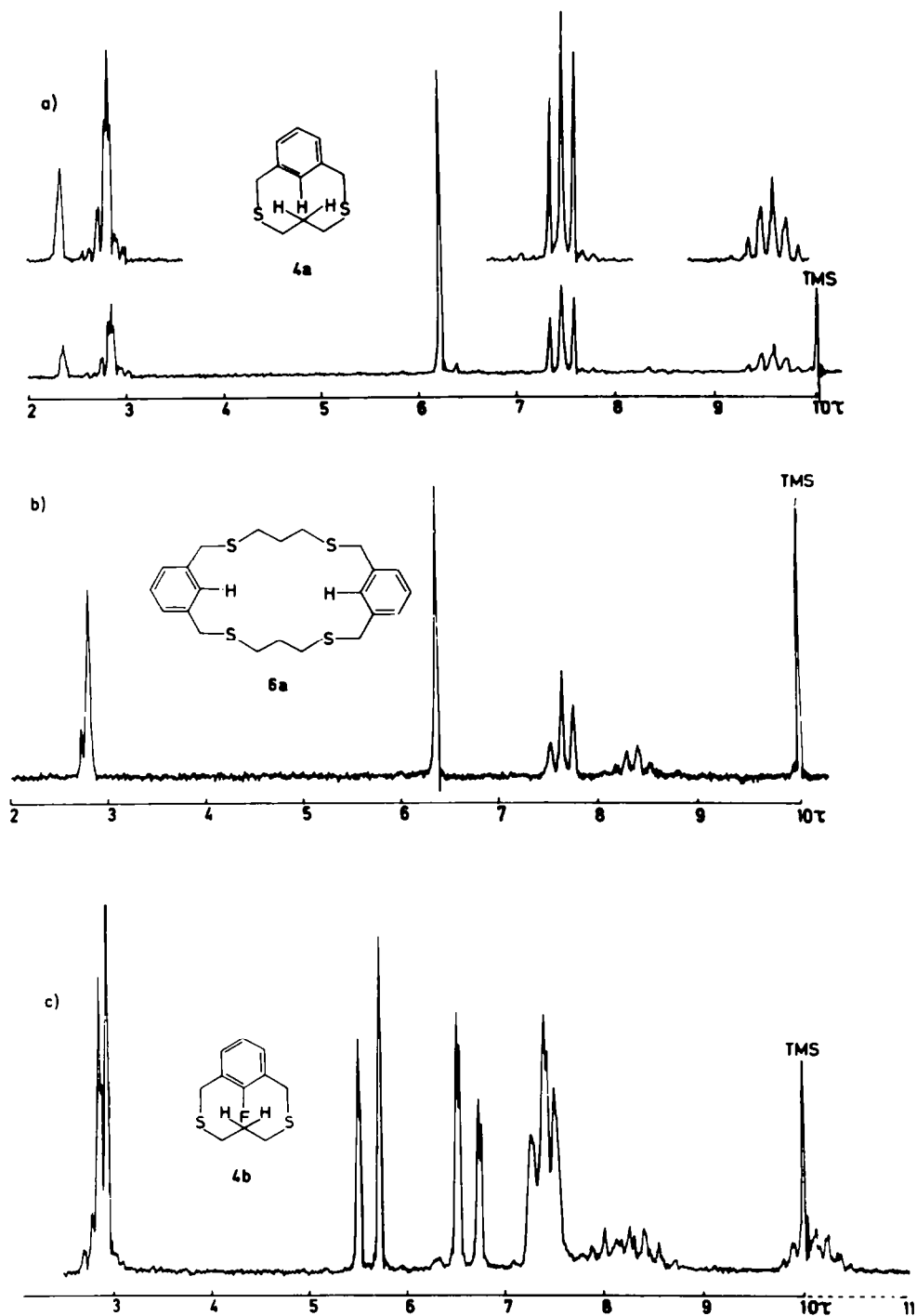
ABB. 3 Protonenresonanz von **4a**, **6a** und **4b**. (Lösungsmittel: CDCl_3).

TABELLE 1. ΔG^\ddagger -WERTE FÜR DIE RINGINVERSION VON DITHIA-METACYCLOPHANEN

	Lösungsmittel	Benzylprotonen: τ_A, τ_B bzw. τ (bei $^\circ\text{C}$)	$\Delta\nu^a$ [Hz]	$ J_{AB} ^a$ [Hz]	T_c [$^\circ\text{C}$]	k_c [sec^{-1}]	ΔG^\ddagger_b [kcal/Mol]
2a	$\text{CDCl}_3\text{--C}_6\text{H}_5\text{N 1:1}$	5.74, 6.31 (–50)	37	10	–20	98	12.4
4a	$\text{CDCl}_3\text{--C}_6\text{H}_5\text{N 1:1}$	6.21 (35)	(60)	(13)	< –60	> ≈ 151	< 10.4
4b	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$	5.77, 6.85 (35)	65	13	> 180	< 161	> 22.3
4c	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$	5.53, 6.69 (35)	68	13	> 180	< 166	> 22.3
4d	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$	5.47, 6.60 (35)	68	13	> 180	< 166	> 22.3
5	$\text{CDCl}_3\text{--C}_6\text{H}_5\text{N 1:1}$	5.88 (35)	(50)	(13)	< –60	> ≈ 132	< 10.2
7a	$\text{CCl}_4\text{--C}_6\text{H}_5\text{N 1:1}$	5.93 (35)	(60)	(13)	< –80	> ≈ 151	< 9.1
7b	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$	5.90, 6.87 (35)	57	13	185	145	22.6
7c	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$	5.78, 6.83 (35)	63	12	> 200	< 154	> 23.4
7d	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$	5.60, 6.63 (35)	62	12	> 200	< 152	> 23.4
8a	$\text{CCl}_4\text{--CS}_2$ 1:1	6.41 (35) 6.88	(60)	(13)	< –80	> ≈ 151	< 9.1
8b	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$	5.95, 6.96 (35)	60	12.5	> 200	< 149	> 23.4
		6.77, 7.02	23	16	200	101	23.7
8c	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$	5.51, 6.72 (35)	72.5	12	> 175	< 174	> 22.0
		6.31, 7.01	43	17	> 175	< 133	> 22.3
8d	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$	5.48, 6.63 (35)	70	12	> 175	< 168	> 22.1
		6.22, 7.00	47	17	> 175	< 139	> 22.3
9a	$\text{CCl}_4\text{--C}_6\text{H}_5\text{N 1:1}$	6.25 (35)	(45)	(13)	< –60	> ≈ 122	< 10.3
9b	$\text{CDCl}_3\text{--C}_6\text{H}_5\text{N 1:1}$	5.78, 6.56 (–30)	47	13	+37	126	15.2
9c	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$	5.81, 6.57 (35)	46	13	> 190	< 124	> 23.0
9d	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$	5.79, 6.51 (35)	42	13	> 180	< 117	> 22.5
10a	$\text{CDCl}_3\text{--C}_6\text{H}_5\text{N 1:1}$	6.32 (35)	(50)	(13)	< –70	> ≈ 132	< 9.8
10b	$\text{CDCl}_3\text{--C}_6\text{H}_5\text{N 1:1}$	6.20 (35)	(50)	(13)	–55	132	10.5
10c	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$	5.73, 6.62 (35)	53	13.5	> 190	< 139	> 23.0
10d	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$	5.72, 6.56 (35)	51	13	> 190	< 134	> 23.1

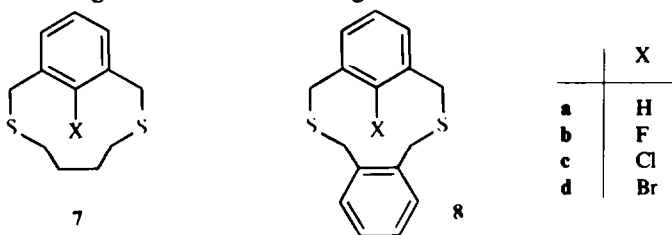
^a Die eingeklammerten $\Delta\nu$ - und $|J_{AB}|$ -Werte konnten nicht gemessen, sondern nur abgeschätzt werden.

^b Genauigkeit der ΔG^\ddagger -Werte: ± 0.4 kcal/Mol.

keine Aufspaltung. Dagegen absorbieren die Benzylprotonen von **4b***-**d** als AB-System (vgl. Abb. 3c und Tabelle 1), das bis 180° erhalten bleibt. In Tabelle 1 sind die aus den Protonenresonanz-Daten errechneten ΔG_c^\ddagger -Werte zusammengestellt. Daraus geht hervor, dass **4a** und **5** (ebenso wie **6a**-**d**) eine im Sinne der NMR-Zeitskala rasche konformative Beweglichkeit aufweisen ($\Delta G_c^\ddagger < 10.4$ kcal/Mol), während der Ringinversionsprozess im Falle von **4b**-**d** wegen der sterischen Behinderung des Umklappvorgangs durch die Halogenatome X gehemmt ist ($\Delta G_c^\ddagger > 22.3$ kcal/Mol). Der Ersatz eines inneren H-Atoms durch Fluor⁷ hat also beim Verbindungstyp **4** eine Erhöhung der Ringinversions-Barriere um mehr als 11.9 kcal/Mol zur Folge.

Wie aus Abb. 3 hervorgeht, absorbieren die nichtbenzyliischen mittleren Methylenprotonen von **4a** bei etwas höherer Feldstärke als bei dem Dimeren **6a**; dieser Unterschied ist wohl auf den Anisotropieeffekt des Benzolrings zurückzuführen. Bei dem konformativ fixierten **4b** findet man—ebenso wie bei **4c** und **d**—erheblich breitere Multiplikts für die nichtbenzyliischen CH₂-Protonen; im Einklang mit Molekelmodellen, die zeigen, dass ein H-Atom der mittleren der drei zusammenhängenden CH₂-Gruppen unmittelbar über der Ebene des Benzolrings liegt, findet man bei **4b**-**d** ein Multipl. zwischen $\tau = 9.7$ und 10.5. Auch bei **4a** scheint die Beweglichkeit der nichtbenzyliischen CH₂-Gruppen bei tiefer Temperatur eingeschränkt zu sein, denn bei -40° ist die bei höchster Feldstärke liegende CH₂-Absorption ($\tau \approx 9.56$) verbreitert; bei -60° ist diese Verbreiterung so stark geworden, dass die Absorption nicht mehr sichtbar ist. Die Verhältnisse scheinen denjenigen beim 2,7-Dithia[8]-(2,5)thiophenophan¹ analog zu sein.

11-gliedrige Dithia-metacyclophane (**7** und **8**). Über Darstellung und Protonenresonanz der Verbindungen **7a**-**d** haben wir früher berichtet;^{1,6} die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zu Vergleichszwecken mit aufgenommen.



Wie **7a** erwies sich auch **8a** als konformativ recht beweglich ($\Delta G_c^\ddagger < 9.1$ kcal/Mol). Das ¹H-NMR-Spektrum von **8a** (Abb. 4a) enthält zwei Singulets bei $\tau = 6.41$ und 6.88 für die Methylenprotonen,[†] die auch bei -60° (in CCl₄—CS₂ 1:1) noch nicht verbreitert sind. Für **8b**, dessen Benzylprotonen bei 35° in Form zweier AB-Systeme erscheinen (Abb. 4b),§ errechnet sich dagegen eine Umklappbarriere ($\Delta G_c^\ddagger = 23.7$ kcal/Mol), die etwas höher liegt als diejenige für **7b** ($\Delta G_c^\ddagger = 22.6$ kcal/Mol); es ist anzunehmen, dass dies auf die auch in anderen Fällen beobachtete Versteifung des Ringsystems durch die Ankondensation eines Benzolrings zurückzuführen ist. Die ¹H-NMR-Spektren von **8c** und **8d** gleichen dem von **8b**, sie sind jedoch temperaturunabhängig.

* Das AB-System von **4b** ist durch Kopplung mit dem Fluorkern weiter aufgespalten ($J_{FH_A} = 1.30$ Hz; $J_{FH_B} = 1.90$ Hz).

† Das innere aromatische Proton absorbiert bei $\tau = 4.05$ (in CDCl₃—CS₂ 4:1).

§ Fluorkopplungen sind in diesem Falle nicht zu beobachten.

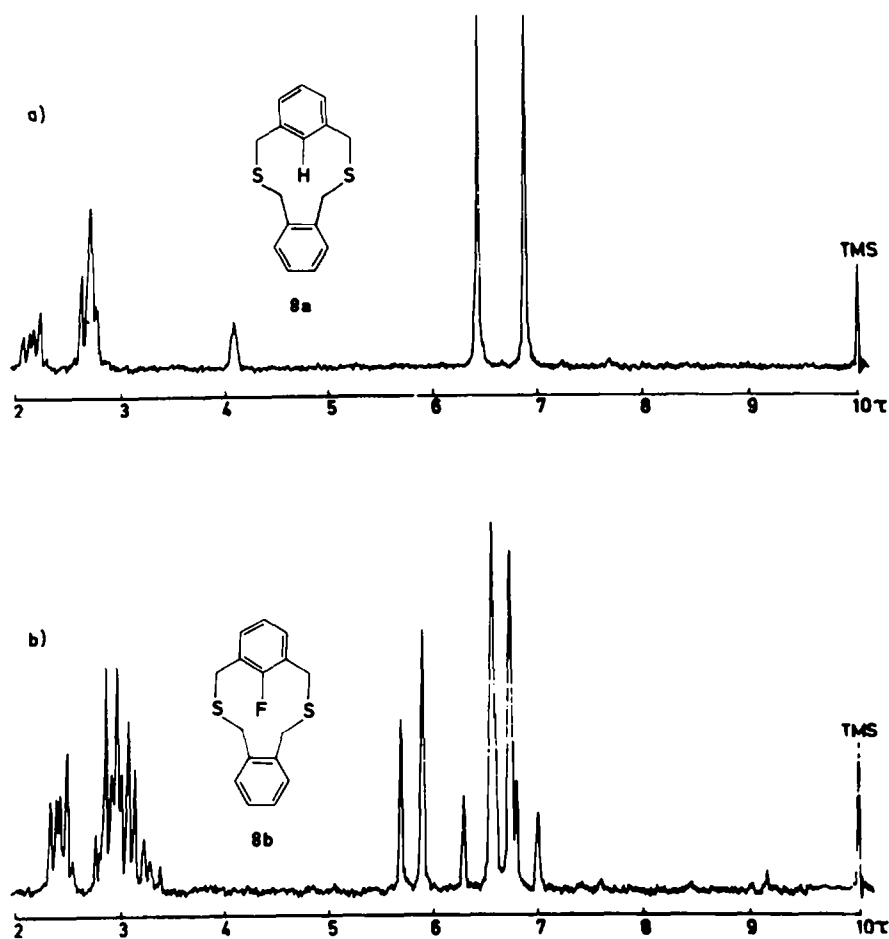
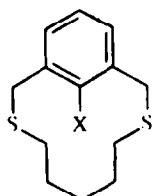
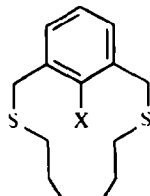


ABB. 4 Protonenresonanz von 8a und 8b. (Lösungsmittel: CDCl_3).

2,8-Dithia[9]metacyclophane (9) und 2,9-Dithia[10]metacyclophane (10). Während die Benzylprotonen von 9a und 10a von -60 bis $+190^\circ$ als Singulett absorbieren, erhält man für diejenigen von 9b bei 35° eine breite Absorption bei $\tau \approx 6.12$, die erst bei etwa 100° in ein scharfes Singulett übergegangen ist; bei -30° besteht sie



9



10

	X
a	H
b	F
c	Cl
d	Br

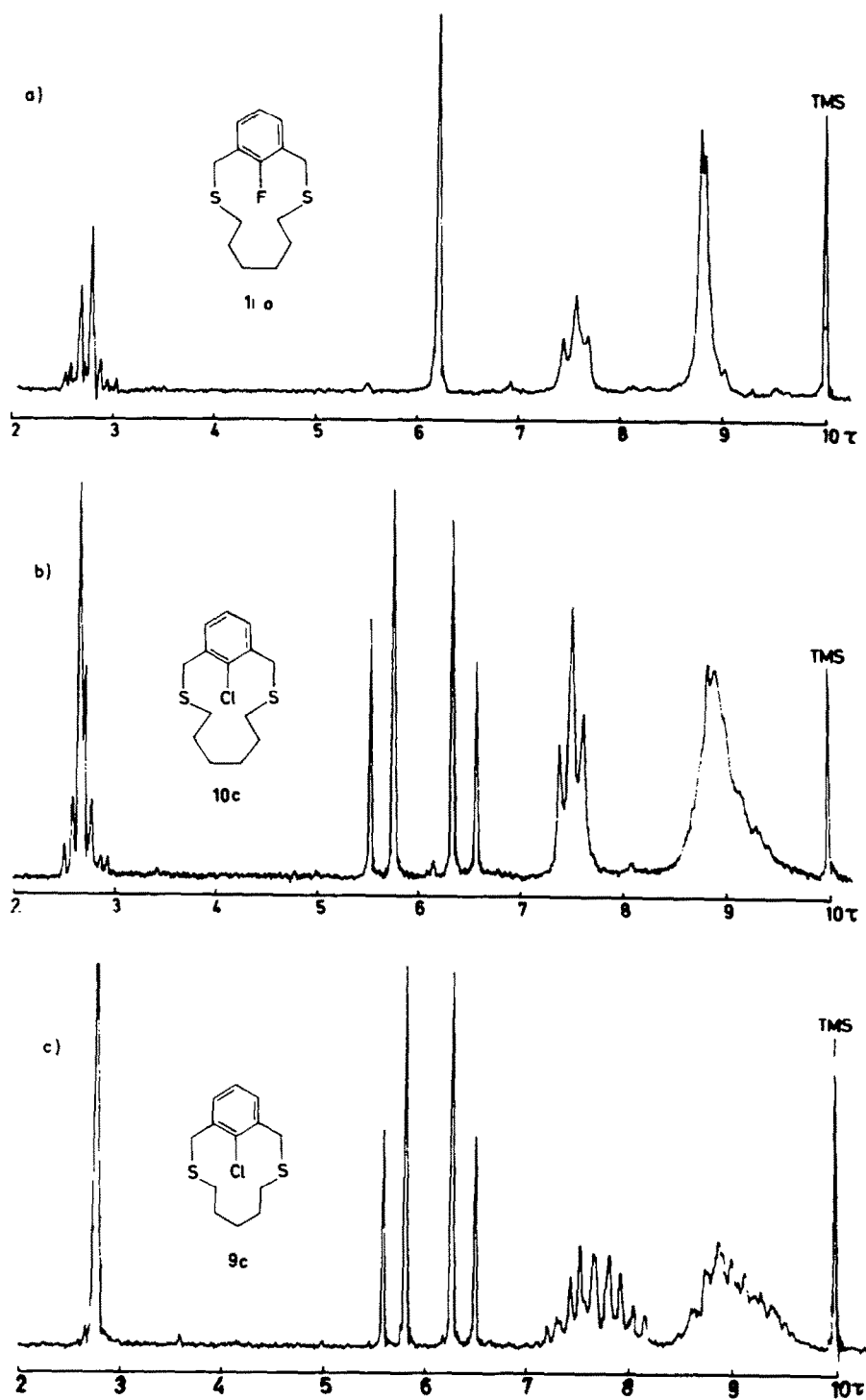
ABB. 5 Protonenresonanz von 10b, 10c und 9c. (Lösungsmittel: CDCl_3).

TABELLE 2. DARGESTELLTE DI- UND TETRATHIA-METACYCLOPHANE

Schmp. [°C]	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			Ausbeute [%d. Th.]	ν^a [cm]	ν^a [liter]
		C	H	S			
2a	C ₁₀ H ₁₂ S ₂ (196.3)	Ber. 61.17 Gef. 61.39	6.16 6.18	32.66 32.68	7	500	3.0
3a	C ₂₀ H ₂₄ S ₄ (392.6)	Ber. 61.17 Gef. 61.37	6.17 6.04	32.66 32.95	15	250	0.5
3b	C ₂₀ H ₂₂ S ₄ F ₂ (428.7)	Ber. 56.04 Gef. —	5.17 —	29.92 29.71	24	500	3.0
3c	C ₂₀ H ₂₂ S ₄ Cl ₂ (461.6)	Ber. 52.04 Gef. 51.91	4.80 4.72	27.78 27.62	30	500	3.0
3d	C ₂₀ H ₂₂ S ₄ Br ₂ (550.5)	Ber. 43.64 Gef. 43.44	4.03 3.75	23.30 —	22	500	3.0
4a	C ₁₁ H ₁₄ S ₂ ^b (210.4)	Ber. 62.84 Gef. 62.80	6.71 6.86	30.44 30.60	40	250	2.0
4b	C ₁₁ H ₁₃ S ₂ F ^c (228.25)	Ber. 57.86 Gef. 58.00	5.74 5.62	28.08 28.22	16	250	2.0
6a	C ₂₂ H ₂₄ S ₄ (420.7)	Ber. 62.84 Gef. 62.85	6.71 6.86	30.44 30.15	19	250	0.5
6b	C ₂₂ H ₂₆ S ₄ F ₂ ^d (456.7)	Ber. 57.86 Gef. 58.16	5.74 5.73	28.08 28.02	13	250	0.5
4c + 6c (≈1:1)	(C ₁₁ H ₁₃ S ₂ Cl) ₂ (244.8) _h	Ber. 53.97 Gef. 53.99	5.35 5.41	26.20 26.03	11	250	2.0
4d + 6d (≈3:1)	(C ₁₁ H ₁₃ S ₂ Br) ₂ (289.3) _h	Ber. 45.67 Gef. 45.96	4.53 4.57	22.17 22.45	14	250	2.0
5	C ₁₀ H ₁₂ S ₂ N ^e (211.3)	Ber. 56.83 Gef. 56.84	6.20 6.31	30.34 30.37	36	500	3.0

8a	172-173	$C_{16}H_{16}S_2$ ^f (272-4)	Ber. 70-57 Gef. 70-47	592 6-21	23-50 23-42	— —	13	250	1-5
8b	131-132	$C_{16}H_{16}S_2F$ (290-4)	Ber. 66-17 Gef. 66-03	521 5-30	22-08 22-23	6-54 —	22	250	1-5
8c	115-116	$C_{16}H_{16}S_2Cl$ (306-9)	Ber. 62-62 Gef. 62-45	493 4-89	20-90 20-86	11-55 11-82	18	250	1-5
8d	104-105	$C_{16}H_{16}S_2Br$ (351-3)	Ber. 54-70 Gef. 54-50	4-30 4-20	18-25 18-00	22-74 22-90	10	250	1-5
9a	59-60	$C_{13}H_{10}S_2$ (238-4)	Ber. 65-53 Gef. 65-33	7-61 7-76	26-86 27-04	— —	36	250	2-0
9b	96-97	$C_{13}H_{11}S_2F$ (256-4)	Ber. 60-89 Gef. 61-49	6-68 7-02	25-01 24-62	7-41 —	41	250	2-0
9c	99-100	$C_{13}H_{11}S_2Cl$ (272-9)	Ber. 57-22 Gef. 57-25	6-28 6-25	23-50 23-69	12-99 12-86	35	250	2-0
9d	86-87	$C_{13}H_{11}S_2Br$ (317-3)	Ber. 49-20 Gef. 49-19	5-40 5-45	20-21 20-22	25-18 25-44	47	250	2-0
10a	63-64 ^e	$C_{14}H_{10}S_2$ (252-3)	Ber. 66-64 Gef. 66-41	7-99 8-16	25-37 25-41	— —	32	250	2-0
10b	81-82	$C_{14}H_{10}S_2F$ (270-4)	Ber. 62-18 Gef. 62-41	7-08 7-10	23-71 23-80	7-02 —	29	250	2-0
10c	111-112	$C_{14}H_{10}S_2Cl$ (286-9)	Ber. 58-61 Gef. 58-45	6-67 6-53	22-35 22-28	12-36 12-35	37	250	2-0
10d	97-98	$C_{14}H_{10}S_2Br$ (331-3)	Ber. 50-75 Gef. 50-90	5-78 5-51	19-32 19-47	24-08 24-30	39	250	2-0

^a vgl. Text.^b Osmometr. Mol.-Gew.-Bestimmung: 213-4.^c Osmometr. Mol.-Gew.-Bestimmung: 227-6; 229-9.^d Osmometr. Mol.-Gew.-Bestimmung: 453-1.^e N-Analyse: ber. 6-63, gef. 6-52; osmometr. Mol.-Gew.-Bestimmung: 203-4.^f Bis-Sulfon: Schmp. 343-344°C (Zers.); ber. C, 57-12; H, 4-79; S, 19-06; gef. C, 56-91; H, 4-76; S, 19-23.^g Sdp. 150°C/0-15 Torr.

aus einem scharfen AB-System ($\tau_A = 5.78$, $\tau_B = 6.56$, $J_{AB} = 13$ Hz; in CDCl_3 - $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 1:1).^{*} Für ΔG_c^\ddagger erhält man einen Wert von 15.2 kcal/Mol (Tabelle 1). Das Benzyl-Signal von **10b** bei $\tau = 6.20$ (in CDCl_3 ; Abb. 5a), das wegen der Kopplung der Benzylprotonen mit dem Fluorkern aus einem Dublett ($J_{FH} \approx 1$ Hz) besteht, spaltet erst bei noch tieferer Temperatur auf ($T_c = -55^\circ$; $\Delta G_c^\ddagger = 10.5$ kcal/Mol). Wie aus Abb. 5 zu ersehen ist, absorbieren die nichtbenzyliischen Methylenprotonen von **10b** und **10c** als verhältnismässig schmale Multipletts,[†] während die entsprechenden Resonanzen bei **9c** stark aufgespalten sind, eine Beobachtung, die auch für **9d** zutrifft. Es scheint, dass die Ursache dieser vermehrten Aufspaltung bei **9c** und **d** in einer Hemmung der Beweglichkeit der nichtbenzyliischen Methylengruppen zu suchen ist, wie sie auch im Falle des 2,7-Dithia[8](2,5)thiophenophans¹ wahrscheinlich gemacht wurde.

Ein Vergleich der ΔG_c^\ddagger -Werte von **7b**, **9b** und **10b** (s. Tabelle 1) führt zu dem Ergebnis, dass bei gleichbleibendem innerem Substituenten ($X = \text{F}$) eine Vergrößerung des Ringsystems um eine CH_2 -Gruppe eine Abnahme der Ringinversionsbarriere um 7.4 bzw. 4.7 kcal/Mol mit sich bringt.

Die Darstellung und Untersuchung weiterer Verbindungen des Typs **1** mit noch grösserer Ringgliederzahl ($n > 6$) sowie anderen Substituenten X ist im Gange.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Darstellung der ω, ω' -Dibrom-2-halogen-*m*-xylole ist an anderer Stelle beschrieben.¹

Allgemeines Verfahren zur Darstellung von Di- und Tetrathia-metacyclophanen. 50 mMol des unsubstituierten bzw. in 2-Stellung substituierten ω, ω' -Dibrom-*m*-xylols in u (s. Tabelle 2) ccm Äthanol-Benzol (3:1) sowie 50 mMol der Dimercaptoverbindung und 100 mMol (4 g) NaOH in u ccm 90 bis 95 proz. wässr. Äthanol wurden während 4 bis 6 Std. gleichzeitig aus zwei Tropftrichtern in v (s. Tabelle 2) 1 gerührtes, siedendes Äthanol getropft. Nach 12-stdg. Rückflussskochen wurde i. Vak. zur Trockne gebracht, der Rückstand in Benzol aufgenommen und an einer Säule, die mit neutralem Al_2O_3 gefüllt war, chromatographiert. Das benzolische Eluat wurde egedampft und der Rückstand aus Chloroform-Methanol (2:1) umkristallisiert. § Schmelzpunkte, Analysendaten und Ausbeuten sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die massenspektrometrisch für alle beschriebenen Verbindungen ermittelten Molekulargewichte sind mit den angegebenen Strukturen in Übereinstimmung. Für einige Verbindungen wurden die Molekulargewichte zusätzlich osmotrisch bestimmt (s. Tabelle 2).

NMR-Messungen. Experimentelle Einzelheiten der benutzten Methodik wurden bereits beschrieben.⁴

Danksagung—Herrn Prof. Dr. Dr. H. A. Staab danke ich für die Förderung dieser Arbeit. Für tüchtige experimentelle Mitarbeit bin ich Herrn L. Schunder dankbar.

LITERATURVERZEICHNIS

- ¹ V. Mitteil.: F. Vögtle, *Chem. Ber.* **102**, 1784 (1969).
- ² V. Prelog, W. Küng und T. Tomljenović, *Helv. Chim. Acta* **45**, 1352 (1962).
- ³ W. Schmitt und F. Vögtle, DBGm 1985621 (2. März 1967), F. Vögtle; Pat. angem.
- ⁴ Vgl. hierzu: A. Mannschreck, G. Rissmann, F. Vögtle u. D. Wild, *Chem. Ber.* **100**, 335 (1967).
- ⁵ F. Vögtle, *Ibid.*, **102**, 1449 (1969).
- ⁶ Vorläuf. Mitteil.: F. Vögtle, *Tetrahedron Letters*, 5221 (1968).
- ⁷ Van der Waals-Radien: $r_H = 1.2 \text{ \AA}$, $r_F = 1.47 \text{ \AA}$; vgl. A. Bondi, *J. phys. Chem.* **68**, 441 (1964).

^{*} F-Kopplungen: $J_{FHA} = 0$ Hz; $J_{FHB} = 1.9$ Hz.

[†] Dies ist auch bei **10d** sowie **9a** und **10a** der Fall. Alle nichtbenzyliischen Resonanzen von **9** und **10** erwiesen sich—mit Ausnahme derjenigen von **9b**—im Bereich von -50 bis $+180^\circ$ als temperaturunabhängig.

§ **2a** fiel klebrig an und wurde daher (bei 70° und 10^{-2} Torr) sublimiert.