

STERISCHE WECHSELWIRKUNGEN IM INNEREN CYCLISCHER VERBINDUNGEN—XVI*

METHYL UND METHOXYL ALS INTRAANULARE GRUPPEN†

F. VÖGTLE, unter Mitarbeit von P. NEUMANN
Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg‡

(Received in Germany 2 June 1970; Received in the UK for publication 10 July 1970)

Zusammenfassung—Die Darstellung der überbrückten aromatischen Verbindungen 2-5, 7, 8 und 10-13, die alle eine ins Innere des mittel- bis vielgliedrigen Ringes ragende Methyl- bzw. Methoxyl-Gruppe aufweisen, wird mitgeteilt. Der Verlauf der Schmelzpunkte innerhalb der cyclisch homologen Reihen 2a und 2b (Abb. 1a, b) und die Protonenresonanz der Verbindungen werden diskutiert. Die Methyl-Protonen absorbieren bei recht hoher Feldstärke, wenn die intraanularen Methyl- und Methoxyl-Gruppen über der Ebene eines aromatischen Kerns fixiert sind (Tab. 3). Die bei den höhergliedrigen Dithia-metacyclophanen der Typen 2a und 2b kaum behinderte Ringinversion $A \rightleftharpoons B$ ist mit abnehmender Länge des "Henkels" zunehmend erschwert: bei den Cyclophanen 1a α - δ und 2b α - ϵ findet der Umklapp-Vorgang $A \rightleftharpoons B$ wegen der sterischen Behinderung durch die intraanulare Methyl-Gruppe ("non-bonded interactions") nicht mehr statt. Ein Vergleich der Umklapp-Barrieren der Methyl-Verbindungen 2a mit denjenigen der Methoxy-Verbindungen 2b zeigt, dass in diesen Reihen die effektive Raumbeanspruchung einer aromatisch gebundenen Methoxylgruppe erheblich grösser ist als die einer Methylgruppe. Aus der Protonenresonanz von 8a β wird auf ein Gleichgewicht zwischen "E"- und "Z"-Konformationen geschlossen; die Methylgruppe des "Z"-Konformeren ist durch Kopplung mit dem ihr räumlich nahe kommenden Fluorkern zu einem Dublett aufgespalten. Das Vorliegen von stabilen konformationsisomeren "E"- und "Z"-Molekelspezies wird auch für 8a γ , δ , ϵ , ζ und 8b ζ nachgewiesen.

Abstract—The bridged compounds 2-5, 7, 8 and 10-13, having internally projecting Me and OMe groups, and containing medium- to high-membered rings have been prepared. The pattern of mps within the cyclic homologous series 2a and 2b (Abb. 1a, b), as well as the ^1H -NMR of the compounds are discussed. The Me- and OMe protons exhibit signals with marked upfield shifts, when these intra-anular groups are fixed above the plane of the aromatic nucleus (Table 3). The ring-inversion $A \rightleftharpoons B$ which occurs in the higher-membered dithia-metacyclophanes of types 2a and 2b diminishes with decreasing length of the "handle". Compounds 2a α - δ and 2b α - ϵ show no evidence for conformational flipping $A \rightleftharpoons B$ at normal temperatures as a result of steric hindrance (non-bonded interactions) by the internal substituents. A comparison between the inversion barriers of the Me containing compounds 2a and those of the analogous OMe compounds 2b shows that the steric requirement of OMe groups, which are bonded to the aromatic ring, is considerably greater than those of Me groups. The presence of an equilibrium between the two conformers "E" and "Z" has been established by ^1H -NMR studies of 8a β . The Me signal of the "Z"-conformer is split into a doublet due to coupling with the fluorine nucleus, which is situated in the neighbouring space at the opposite aromatic ring. 8a γ , δ , ϵ , ζ and 8b ζ are shown to exist as rigid and stable "E"- and "Z"-conformers.

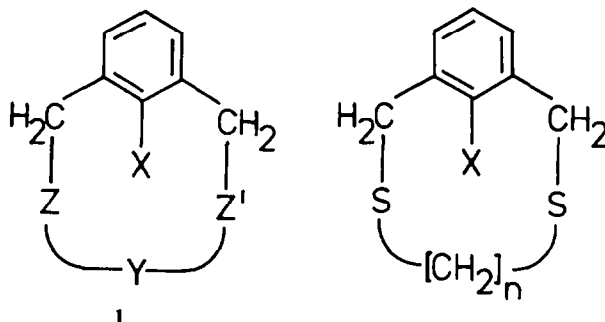
* XV Mitteilung: F. Vögtle, *Chemiker-Z.* **94**, 313 (1970).

† Auszugsweise vorgetragen in Heidelberg am 20 Oktober 1969: vgl. auch F. Vögtle, *Babilitationsschrift* Heidelberg (1969).

‡ Neue Adresse: Institut für Organische Chemie, 87 Würzburg, Landweh, Deutschland.

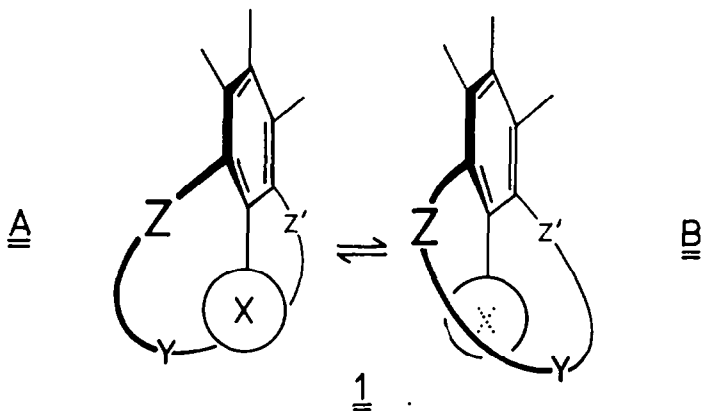
EINLEITUNG

IM ANSCHLUSS an frühere Arbeiten,¹⁻² in denen wir den Einfluss intraanularer Wasserstoff- und Halogenatome ($X = \text{H}$, Halogen) auf die konformative Beweglichkeit von Phanen³ des Typs 1 untersucht haben, schien uns das Studium mittel- und vielgliedriger Cyclen von besonderem Interesse zu sein, die im Ringinneren Methyl- und Methoxyl-Gruppen tragen. Dabei stand zunächst die Frage im Vordergrund, bei welcher Brückengliederzahl der Verbindungen 2 der an Molekelmodellen veri-



Nr.	n
α	3
β	4
γ	5
δ	6
ϵ	7
ζ	8
η	9
θ	10

2a: $X = \text{CH}_3$
 b: $X = \text{OCH}_3$



fizierbare Umklappvorgang $A \rightleftharpoons B$ ("Schaukeln")⁴ infolge sterischer Wechselwirkungen (non-bonded interactions)* zwischen der aliphatischen Brücke und der intraanularen Gruppe X hinreichend langsam ablaufen würde, um durch Protonenresonanz nachweisbar zu sein. Vergleiche der ^1H -NMR-spektrometrisch ermittelten Umklappschwellen gleichgliedriger analoger Cyclen mit verschiedenen intraanularen Gruppen X sollten dann Aussagen über die relative Raumbeanspruchung dieser Gruppen erlauben.⁵

Noch ein anderer Gesichtspunkt liess die Darstellung der neuen Phane vordringlich erscheinen: Die zunehmende Verfeinerung der Molekül-Spektroskopie† wird es in Zukunft ermöglichen, die Bewegung jeder einzelnen CH_2 -Gruppe im Henkel von

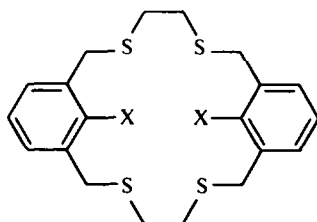
* Vgl. z.B.: J. E. Williams, P. J. Stang und P. v. R. Schleyer in H. Eyring, C. J. Christensen u. H. S. Johnston (Hg.), *Annual Reviews of Physical Chemistry* 19, 531 (1968)

† Hier ist insbesondere an die 220 MHz-Kernresonanz gedacht sowie an die Möglichkeit, durch Zusatz von Verbindungen der Selteneren Erden eine erhöhte Auflösung der Protonenresonanzen zu bewirken: J. K. M. Sanders u. D. H. Williams, *Chem. Commun.* 422 (1970).

Cyclen wie **1** ($Y = [CH_2]_n$) zu studieren. Eine genaue Kenntnis der konformativen Änderungen in übersichtlichen Modellverbindungen wie **1** wird das Verständnis von Konformations-Problemen insbesondere auch der makromolekularen und der Biochemie zweifellos fördern.*

Darstellung der Verbindungen

Die Darstellung der Dithia-phane erfolgte in *einer* Stufe ausgehend von den entsprechenden Bis-brommethyl-Verbindungen und den Dinatrium-Salzen der zugrundeliegenden Di-mercaptane (bzw. Natriumsulfid im Falle von **8aε** und **10**) unter Bedingungen des Verdünnungsprinzips.⁶ Während wir bei der Reaktion von 1,2-Dimercapto-äthan mit 2,6-Bis-brommethyl-toluol bisher lediglich das Tetrathia[6.6]metacyclophan **3a** isolieren konnten, führte ein Variante des Verdünnungsprinzips bei der Umsetzung desselben Mercaptans mit 2,6-Bis-brommethyl-anisol — das wir durch Bromierung von 2,6-Dimethylanisol mit N-Brom-succinimid darstellten — überraschend in hoher Ausbeute anstatt zu **3b** zum neungliedrigen 12-Methoxy-2,5-dithia[6]metacyclophan **2** ($X = OCH_3$, $n = 2$).†



3a: $X = CH_3$
b: $X = OCH_3$

Die physikalischen Daten aller synthetisierten Phane sind im Versuchsteil angegeben (Tabelle 5).

Schmelzpunkte der Dithia-metacyclophane

Die vorliegende grosse Zahl von im Ringinnern substituierten homologen Dithia-metacyclophanen lässt eine vergleichende Betrachtung der Schmelzpunkte reizvoll erscheinen, zumal über Gesetzmässigkeiten physikalischer Eigenschaften von *cyclischen* homologen Reihen vergleichsweise wenig bekannt ist.^{7 9}

Die — in Tabelle 1 zusammengestellten — Schmelzpunkte der cyclisch homologen Reihen **2a** und **2b** ($n = 3$ bis 10) sind in Abbildung 1a, zusammen mit einigen früher^{2, 5} beschriebenen intraanular substituierten Phanen derselben Reihe, als Funktion der Ringgliederzahl $z (= n + 7)$ für jeweils konstantes X durch Geraden verbunden. Abb 1b zeigt ein entsprechendes Diagramm, in dem anstelle der Ringgliederzahl z eine Substituentenfolge als Abszisse gewählt und Geraden durch die Schmelzpunkte gleichgliedriger Dithia[z]metacyclophane **2** gelegt wurden.

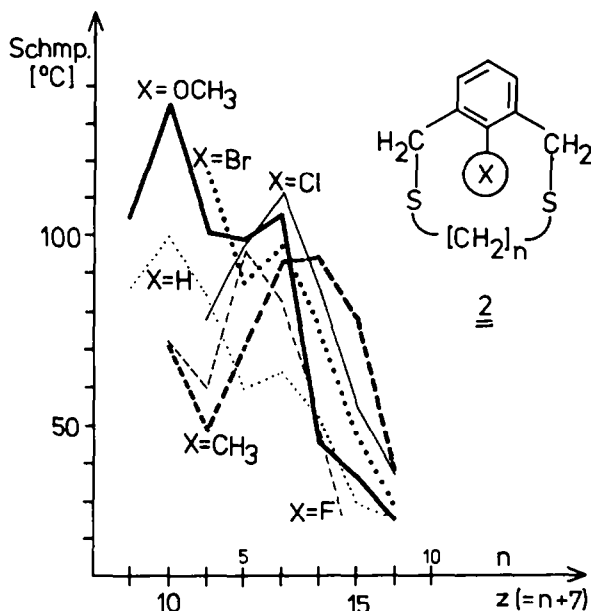
* Vgl. A. Lüttringhaus, *Naturwissenschaften* **30**, 40 (1942); A. Lüttringhaus u. I. Sichert-Modrow, *Makromolekulare Chem.* **18/19**, 511 (1956)

† Über Einzelheiten und Vorzüge der von uns bisher angewandten Methodik und die speziell für die Darstellung besonders niedriggliedriger Phane wie **2** ($n = 2$) geeignete Variante berichten wir zusammenhängend an anderer Stelle.

TABELLE 1. SCHMELZPUNKTE DER DITHIA[$n+4$]METACYCLOPHANE 2 UND DER TETRATHIA[$n+4.n+4$]METACYCLOPHANE 3 (z = Ringgliederzahl)

Nr.	n	z	Intraanularer Substituent X					
			H	F	Cl	Br	CH ₃	OCH ₃
2	3	10	100–101°	71–72	— ^a	— ^a	71–72	134–135
2	4	11	83–84°	59–60	76–77	117–118	48–49	100–102
2	5	12	59–60°	96–97	99–100	86–87	70–71	99
2	6	13	63–64°	81–82	111–112	97–98	93–94	106
2	7	14	51–52°	49–50	83–84	75–76	93–95	45–47
2	8	15	28–30°	< 20	53–54	47–48	74–76	35–36
2	9	16	≈ 25°	58–59	38–40	28–30	36–38	23–24
2	10	17	fl.	— ^a	— ^a	— ^a	fl.	fl.
3	2 × 2	18	170–171	154–155	160–161	176–177	201–202	—

^a Diese Verbindungen konnten noch nicht in vollständig reiner Form erhalten werden.

ABB 1a. Schmelzpunkte homologer Dithia[$n+4$]metacyclophane 2 (z = Ringgliederzahl)

Der Abkürzung und Vereinfachung halber verwenden wir als Oberbegriff für eine Verbindungsreihe, deren Vertreter sich nur durch einen Substituenten — in derselben Position — unterscheiden, die Bezeichnung "substituloge Reihe". Die Anwendung dieses Begriffs auch auf nichtcyclische Systeme scheint uns für vergleichende Betrachtungen sinnvoll zu sein. Dabei kann die für die Substituenten gewählte Reihenfolge je nach der Problemstellung durchaus variieren.

Beide Diagramme lassen neben einem generellen Abfallen der Schmelzpunkte bei Ringgliederzahlen $z \gtrsim 14$ ein deutliches Schmelzpunkts-Maximum für $z = 13$ ($n = 6$)

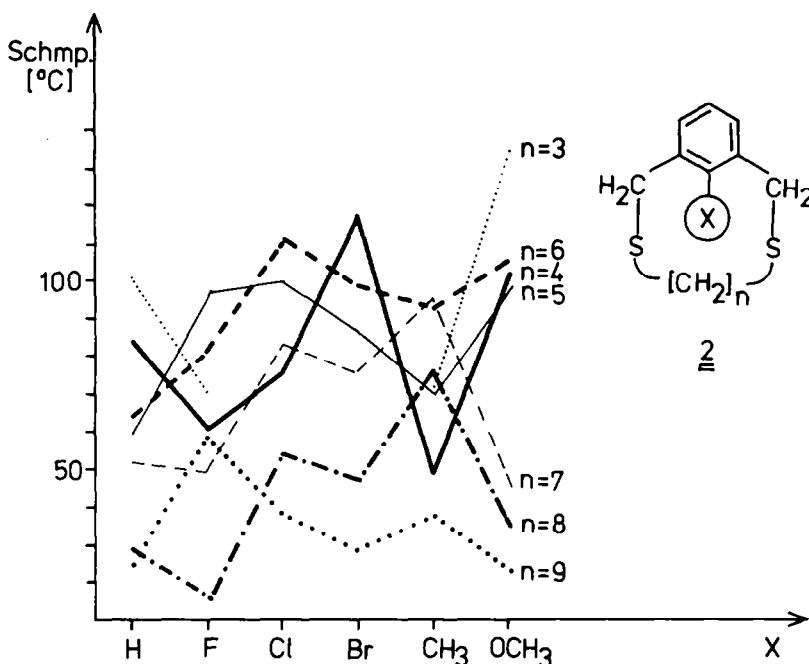


ABB 1b. Schmelzpunkte "substituierter" Dithia[n + 4]metacyclophane 2

erkennen; dies deutet auf eine vergleichsweise stabile Konformation der betreffenden Verbindungen 2 ($n = 6$; $X = \text{Cl}, \text{OCH}_3, \text{Br}, \text{CH}_3, \text{H}$) hin.⁷

Die Schmelzpunkte der Fluor-substituierten Verbindungen 2 ($X = \text{F}$) fallen, wie aus Abb 1 a weiter zu ersehen ist, etwas aus dem Rahmen. Möglicherweise ist dies eine Folge der mit 1 ($X = \text{F}$; $Z = Z' = \text{S}$; $Y = [\text{CH}_2]_4$) beginnenden konformativen Beweglichkeit, die bei den substituierten Verbindungen gleicher Ringgliederzahl — mit Ausnahme von 1 ($X = \text{H}$; $Z = Z' = \text{S}$; $Y = [\text{CH}_2]_4$) — erst bei höherer Ringgliederzahl eintritt.¹

Protonenresonanz der Dithia-metacyclophane

Die für den Umlapp-Vorgang $A \rightleftharpoons B$ aus der Temperatur-Abhängigkeit der Protonenresonanz ermittelten Werte der freien Enthalpien ΔG^\ddagger der Aktivierung* sind für einige Dithia-metacyclophane in Tab. 2 zusammengefasst.

Daraus ist zu entnehmen, dass die Ringinversion $A \rightleftharpoons B$ bei den Verbindungen 2a, α -s und 2b, α - ζ (einschliessl.) aus sterischen Gründen auch bei höheren Temperaturen nicht stattfindet. Aus den für 2a, b, ζ - η bzw. ermittelten ΔG^\ddagger -Werten ist ausserdem klar zu ersehen, wie die Umlapp-Barrieren mit zunehmender Länge der aliphatischen Brücke abnehmen. Die Umlapp-Schwellen der Methoxy-Verbindungen 2b, ζ - θ werden deutlich höher gefunden als die der gleichgliedrigen Cyclen mit Methyl als intraanularer Gruppe.

* Zur Ermittlung und zur Kritik von ΔG^\ddagger -Werten vgl. z.B. A. Mannschreck, G. Rissmann, F. Vögtle u. D. Wild, *Chem. Ber.* **100**, 335 (1967); A. Allerhand, H. S. Gutowsky, J. Jonas u. R. A. Meinzer, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3185 (1966), dort weitere Literaturhinweise.

TABELLE 2. ^1H -NMR-DATEN EINIGER DITHIA-METACYCLOPHANE 2

Nr.	n	X	Solvens	$\Delta\nu$ [Hz]	$ J_{AB} $ [Hz]	T_c [°C]	ΔG^\ddagger [kcal/Mol]
2a α	3	CH ₃	(C ₆ H ₅) ₂ O	35	13	> 180	> 22.7
β	4	CH ₃	(C ₆ H ₅) ₂ O	18	13	> 180	> 23.0
γ	5	CH ₃	(C ₆ H ₅) ₂ O	14	14	> 180	> 22.9
δ	6	CH ₃	(C ₆ H ₅) ₂ O	23	14	> 180	> 22.8
ε	7	CH ₃	(C ₆ H ₅) ₂ O	11	14	> 205	> 24.3
ζ	8	CH ₃	CDCl ₃ /C ₅ H ₅ N	22	14	60	16.6
η	9	CH ₃	CDCl ₃ /C ₅ H ₅ N	(20) ^a	(14)	- 30	12.0
2b ζ	8	OCH ₃	(C ₆ H ₅) ₂ O	43	14	> 193	> 23.2
η	9	OCH ₃	(C ₆ H ₅) ₂ O	42	14	90	17.9
θ	10	OCH ₃	CDCl ₃ /C ₅ H ₅ N	(42)	(14)	≈ -55	≈ 10.5

^a Eingeklammerte Werte wurden aufgrund von Analogien angenommen.

Wie empfindlich hier die Protonenresonanz auf die zunehmende konformative Fixierung beim Austausch eines kleineren intraanularen Substituenten durch einen solchen mit grösserem Raumbedarf anspricht, zeigt ein Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von 2 (X = H, n = 3)^{2, 10} und 2a α (Abb. 2). Während die Benzylprotonen der erstgenannten Verbindung bei Raumtemperatur als Singulett ($\tau = 6.17$) und die

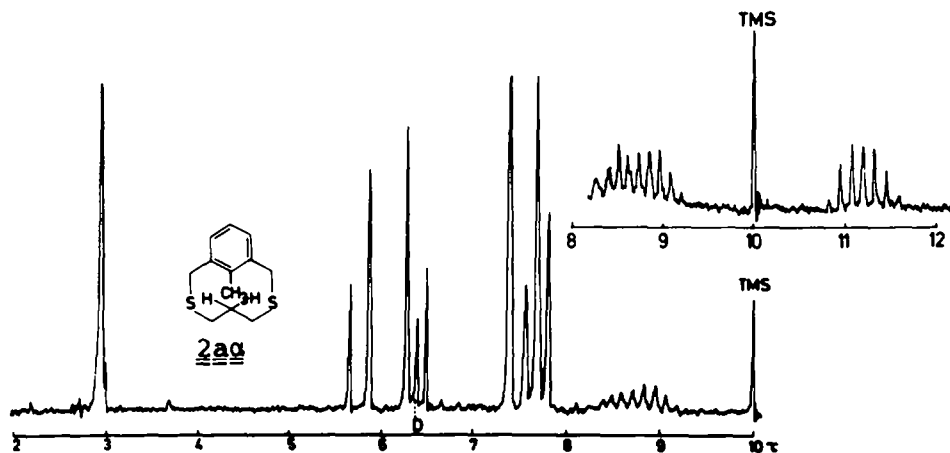


ABB 2. ^1H -NMR-Spektrum von 2a α (in CDCl₃; TMS = Tetramethylsilan;
D: CH₂-Absorption der dimeren Verbindung)

restlichen Methylenprotonen bei τ -Werten um 7.41 und 9.55 absorbieren, erscheinen die α -CH₂-Protonen von 2a α als AB-System und die übrigen CH₂-Gruppen als sehr stark aufgespaltenes Multipllett, das sich bis zu ungewöhnlich hoher Feldstärke (bis $\tau \approx 11.7$) hin ausdehnt. 2 (X = H, n = 3) zeigt einen solchen ausgeprägten Effekt erst beim Kühlen auf -98° . Bei dieser Temperatur soll die Eigenbeweglichkeit der CH₂-Kette so weit eingefroren sein, dass in einer extremen Konformation eines der mittleren Wasserstoffatome in den Einflussbereich der π -Elektronenwolke des Benzolkerns zu liegen kommt.¹⁰ Bei 2a α wird diese konformative Fixierung durch die Raumerfüllung des intraanularen Methyl-Substituenten schon bei 35° erzwungen. Analoges gilt für

2ba. Ähnliche Verhältnisse — temperaturunabhängige AB-Systeme für die Benzylprotonen — werden bei **2aβ-ε** und **2ba-ξ** angetroffen (Tab. 2).

Tauscht man die intraanulare Methylgruppe in den Verbindungen **2a** durch Halogenatome aus, so findet man, dass die Ringinversion $A \rightleftharpoons B$ für $X = \text{Fluor}$ erheblich, für $X = \text{Chlor}$ nur wenig rascher und für $X = \text{Brom}$ und $X = \text{Methoxyl}$ stark verlangsamt ist Aus diesem Sachverhalt, der in Abb. 3 graphisch wiedergegeben ist,*† wurde für die Raumbeanspruchung der Reste X folgende Reihenfolge abgeleitet:‡ ($\text{OCH}_3 > \ddagger \text{Br} > \text{CH}_3 > \text{Cl} > \text{F} > \text{H}$).

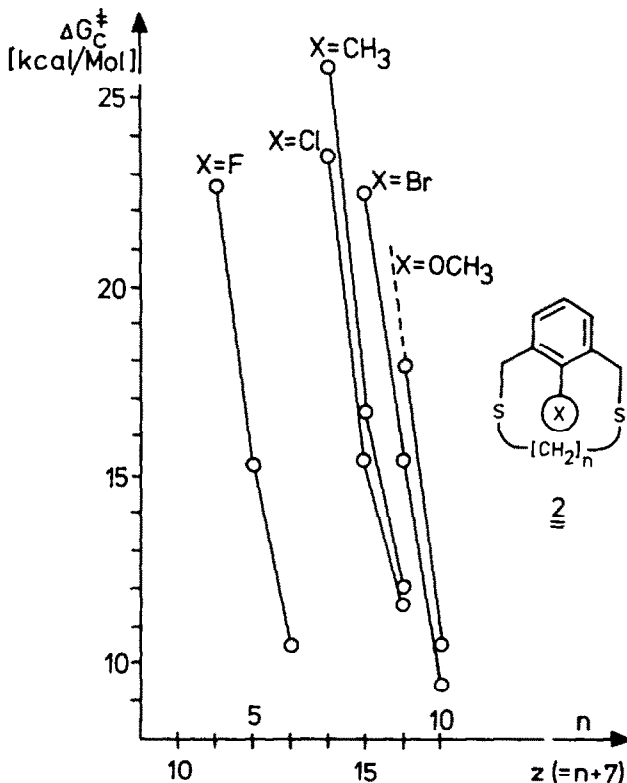


ABB 3. Abhängigkeit der Ringinversions-Barrieren der Verbindungen **2** von der Ringgliederzahl z bei gleichbleibendem X ("Potentialkurven")

Trägt man, wie es in Abb 4 geschehen ist, auf der Abszisse die in der Literatur¹¹⁻¹³ angegebenen Wirkungsradien für Fluor-, Chlor- und Bromatome und auf der Ordinate die für die Ringinversion $A \rightleftharpoons B$ der Halogen- und Methyl-Verbindungen **2**

* Für die halogenhaltigen Verbindungen wurden die früher^{2, 5} mitgeteilten ΔG_C^\ddagger -Werte eingesetzt.

† Bestimmungen der Aktivierungsentropien der Ringinversionen einiger geeigneter Verbindungen **2** sind im Gange.

‡ Die OCH_3 -Gruppe wurde in Klammern gesetzt, weil sie wegen ihrer stark von der Kugelform abweichenden Gestalt nicht ohne weiteres mit den anderen, der Kugelform näher kommenden Substituenten vergleichbar ist. Zur Gestalt des gebundenen Fluoratoms vgl. z.B. S. C. Nyburg und J. T. Szymański, *Chem. Commun.* 669 (1968)

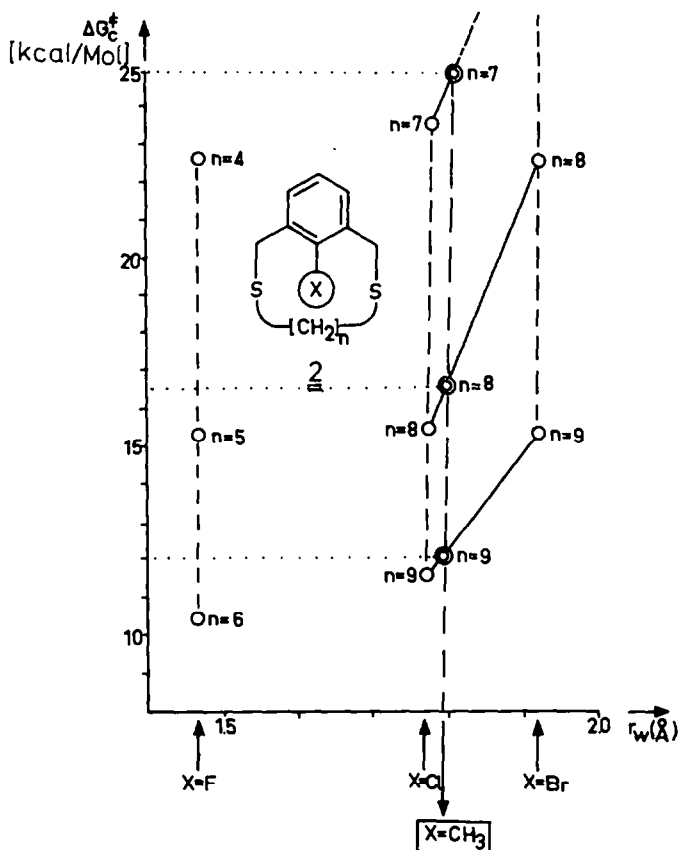
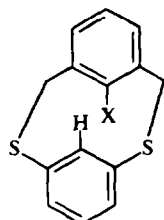


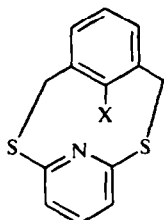
ABB 4. Zur Ermittlung des Wirkungsradius (r_w) der CH_3 -Gruppe

ermittelten ΔG_c^\ddagger -Werte ab, so ergibt sich als "Wirkungsradius" der Methylgruppe in erster Näherung $r_w \approx 1.79 \text{ \AA}$.^{*†}

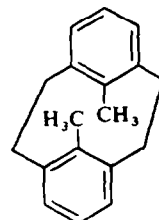
Die zehngliedrigen Dithia[2.2]phane **4** und **5** beanspruchen Interesse, weil bei ihnen nach Modellbetrachtungen ähnlich wie bei 8,16-Dimethyl[2.2]metacyclophan(**6**)¹⁴ die intraanulare Methylgruppe über der Ebene des gegenüberliegenden aromatischen Ringes fixiert sein sollte.¹⁵



4a: X = CH_3
b: X = OCH_3



5a: X = CH_3
b: X = OCH_3



6

* Dabei ist nicht berücksichtigt, dass die Methylgruppe nicht exakt kugelförmig gebaut ist. Die OCH_3 -Gruppe wurde aus diesem Grunde in Abb. 4 nicht aufgenommen.

† Zum van-der-Waals-Radius der Methylgruppe vgl. auch J.-F. Biellmann, R. Hanna, G. Ourisson, C. Sandris und B. Waegell, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1429 (1960).

Wie Abb. 5 sowie die in Tabelle 3 enthaltenen chemischen Verschiebungen von **4a**, **b** und **5a**, **b** zeigen, kommt es tatsächlich zu einer beträchtlichen Verschiebung der Methylresonanzen nach höherer Feldstärke: der für **4a** gefundene τ_{CH_3} -Wert (9.41) erreicht fast den von **6** (9.44; Tab. 3). Der Einfluss des Pyridinrings führt im Falle von **5a** zu einer im Vergleich zu **4a** um 0.9 ppm geringeren Verschiebung nach höherer Feldstärke. Parallel dem "upfield-shift" der Methylgruppen geht die Verschiebung des intraanularen Wasserstoffatoms H_i von **4a** auf $\tau = 5.05$. Von allen [2.2]Phanen wurden bisher nur beim [2.2]Metacyclophan selbst ($\tau = 5.71$) und beim 8-Fluor-[2.2]metacyclophan ($\tau = 5.63$)¹⁶ τ -Werte bei noch höherer Feldstärke beobachtet. Bei **4b** mit OCH_3 als intraanularem Partner ist der Effekt nicht in diesem Masse ausgeprägt [$\tau(\text{H}_i) = 4.80$]. Die ^1H -NMR-Spektren liefern zugleich, wie aus Abb. 5 ohne weiteres hervorgeht, ausgezeichnete Strukturbeweise für die Verbindungen.

Auch bei **7a** und **b** sind die CH_3 -Absorptionen nach recht hoher Feldstärke verschoben (Tabelle 3). Zusammen mit der Temperatur-Unabhängigkeit der CH_2 -Signale (jeweils zwei AB-Systeme) spricht dies für eine starre nichtebene Konformation

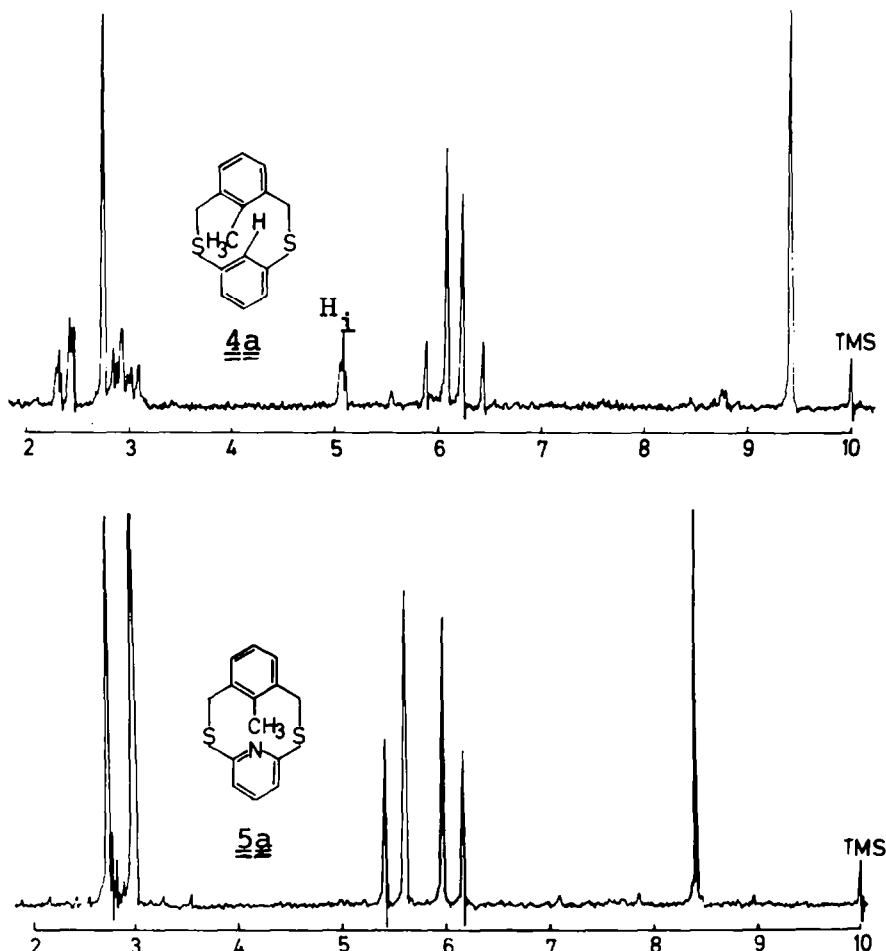
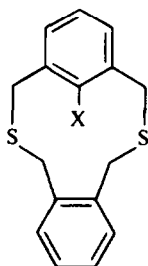


Abb. 5. ^1H -NMR-Spektren von **4a** und **5a** (in CDCl_3 ; TMS = Tetramethylsilan).

H_i : Absorption des intraanularen H-Atoms

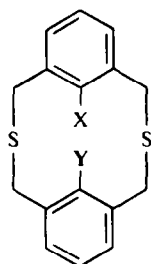
der Verbindungen, in der die CH_3 -Gruppe in den Bereich des abschirmenden magnetischen Anisotropie-Effektes des Ortho-Phenylen-Ringes zu liegen kommt.



7a: X = CH_3
b: X = OCH_3

Die in Tabelle 3 gleichfalls aufgenommenen $\tau(\text{CH}_3)$ -Werte der Verbindungen 2a zeigen mit zunehmender Ringgliederzahl lediglich einen schwachen Anstieg.

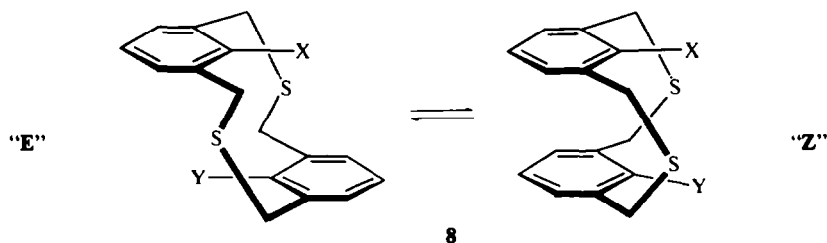
Nicht nur im Hinblick auf die chemische Verschiebung der intraanularen Methyl- und Methoxyl-Protonen interessierten uns die Dithia[3.3]metacyclophane 8: Diese Verbindungen sollten sich auch zur Prüfung eines in einer früheren Mitteilung¹⁷ diskutierten allgemeinen Umklapp-Mechanismus eignen, für dessen Verlauf das Auftreten von "E"- und "Z"-Konformationen postuliert wurde.



8a: X = CH_3
b: X = OCH_3

Nr.	Y
α	H
β	F
γ	Cl
δ	Br
ϵ	CH_3
ζ	OCH_3

Am Beispiel von Verbindungen 8 mit grösseren intraanularen Substituenten X und Y (z.B. X = Y = Cl) gelang erstmals der Nachweis stabiler "Z"-konformerer Metacyclophane, von denen bis dahin kein Vertreter bekannt war.¹⁷



Während 8a zwei AB-Systeme für die CH_2 -Protonen zeigt (Abb 6), findet man bei 8b neben einem AB-System ein Singulett für die CH_2 -Gruppen. Die Spektren beider Verbindungen sind nicht temperaturabhängig. Zur Deutung des "Singulett" nehmen wir an, dass es ein unaufgelöstes AB-System darstellt, dessen $\Delta\nu_{\text{AB}}$ -Wert von

* "E" und "Z" in Anlehnung an J. E. Blackwood, C. L. Gladys, K. L. Loening, A. E. Petrarca und J. E. Rush, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 509 (1968).

Null kaum verschieden ist. Die beiden AB-Systeme ergeben sich durch Mittelung* der für ein Gemisch starrer "E"- und "Z"-Konformerer vom Typ 8 ($X = Y$) zu erwartenden vier AB-Systeme infolge raschen Ablaufens des Umlapp-Vorgangs " $E \rightleftharpoons Z$ ".† Dieser muss im Falle von **8aα** und **8bα** nach Kalottenmodell-Betrachtungen so vor sich gehen, dass der kleinere intraanulare Substituent $Y = H$ durch das Zwölfring-Innere hindurchschwingt. Die andere intraanulare Gruppe $X = CH_3$ bzw. OCH_3 vermag dies aus sterischen Gründen nicht; der Toly- bzw. Anisylteil der Molekeln nimmt daher am Umlapp-Prozess " $E \rightleftharpoons Z$ " nicht unmittelbar teil.‡

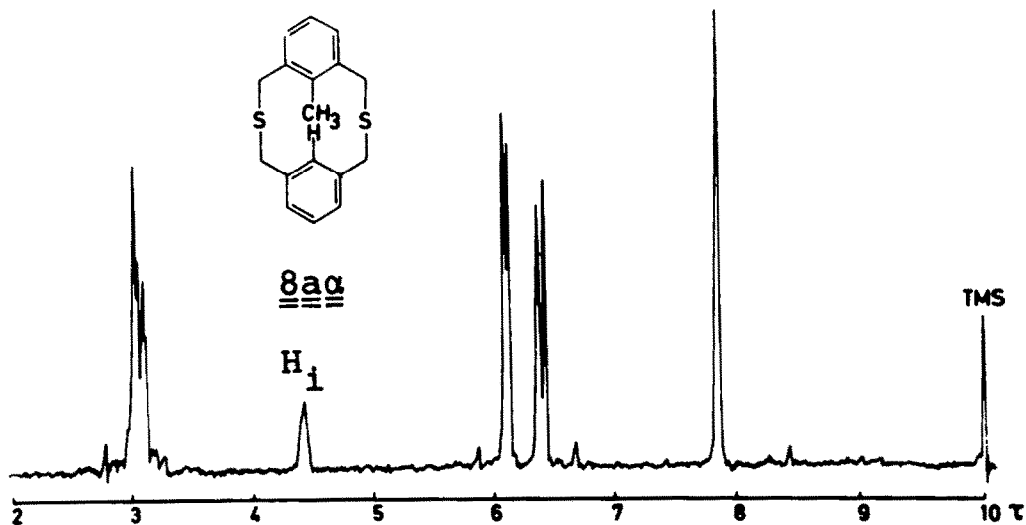


ABB 6. 1H -NMR-Spektrum von **8aα** (in $CDCl_3$, TMS = Tetramethylsilan)

H_1 : Absorption des intraanularen H-Atoms

Schr instruktiv ist das 1H -NMR-Spektrum von **8aβ** (Abb. 7): Für die CH_2 -Protonen werden mehr Signale gefunden, als für eine einzige "Z"- oder "E"-Form des Moleküls zu erwarten wären. Das gleichzeitige Vorhandensein *beider* Molekelspezies, der "Z"- und "E"-Form, wird durch das Vorliegen zweier verschiedener Methyl-Resonanzen bewiesen.§ Das bei höherer Feldstärke ($\tau = 8.51$) befindliche Signal ordnen wir der Methylgruppe in dem Konformeren "E" zu; die Absorption bei so hoher Feldstärke ergibt sich zwanglos aus der Lage der Methylgruppe oberhalb der Ebene des anderen Benzolringes. Die zweite, bei tieferer Feldstärke als Dublett ($J = 2.5$ Hz) erscheinende CH_3 -Resonanz ist der Methylgruppe des "Z"-Konformerens zuzuschreiben, ihre Lage bei tieferem Feld erklärt sich daraus, dass die Methylgruppe in dieser Konformation nicht in eine Stellung gelangt, in der sie dem diamagnetischen Anisotropieeffekt des gegenüberliegenden Benzolrings ausgesetzt wäre. Die enge räumliche Nachbarschaft

* Zur Mittelung von AB-Systemen vgl. F. A. L. Anet und M. A. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2389 (1969), dort weitere Literaturhinweise.

† Zur Platzersparnis wurde im Formelschema $E \rightleftharpoons Z$ auf die Wiedergabe des vollständigen Ring-inversions-Cyclus verzichtet; vgl. hierzu.¹⁷

‡ Mit dieser Interpretation sind auch die 1H -NMR-Spektren einiger inzwischen von uns synthetisierter intraanular substituierter 2,11-Diaza[3.3]metacyclophane im Einklang.

§ Massenspektren zeigten, dass **8aβ** sehr rein und nicht als Oligomeren-Gemisch vorlag.

TABELLE 3. CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER INTRAANULAREN METHYL- UND METHOXYL-PROTONEN (in CDCl_3)

Phan Nr.	τ_{CH_3}	Phan Nr.	τ_{OCH_3}
2ax	7.40	2bx	6.25
β	7.41	β	6.30
γ	7.40	γ	6.25
δ	7.53	δ	6.25
ϵ	7.52	ϵ	6.25
ζ	7.58	ζ	6.25
η	7.60	η	6.25
θ	7.65	θ	6.23
3a	7.78	3b	6.37
4a ^a	9.41	4b ^a	6.97
5a	8.41	5b	6.72
6	9.44	—	—
7a	8.70	7b	6.35
8ax ^d	7.86	8bx ^d	6.30
β	8.51 (E) ^b	β	6.42
	7.58 (Z)		
γ	8.55 (E)	γ	—
	7.48 (Z)		
δ	8.56 (E)	δ	—
	7.39 (Z)		
ϵ	8.70 (E) ^c	ϵ	6.82 (E)
	7.46 (Z)		6.43 (Z)
ζ	8.51 (E)	ζ	6.75 (E)
	7.53 (Z)		6.45 (Z)
10 ^d	8.20	—	—
11	7.50	—	—
12 ^a	8.12	—	—
13 ^a	7.93	—	—

^a Absorption des intraanularen aromatischen H-Atoms (τ -Werte): 4a: 5.68; 4b: 4.71; 8ax: 4.41; 8bx: zwischen 2.85 und 3.15; 12: 3.75; 13: 3.57.

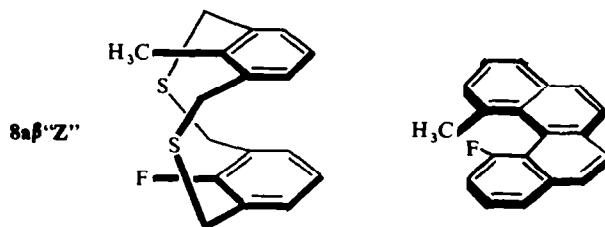
^b Mit E sind die dem E-Konformeren, mit Z die dem Z-Konformeren zuzuordnenden Resonanzen bezeichnet.

^c Absorption der Methylen-Protonen: $\tau = 6.28$ (Singulett).

^d Absorption der Methylen-Protonen: $\tau = 6.37$ (Singulett).

der intraanularen Reste CH_3 und F in der Z-Konformation macht auch die Aufspaltung des CH_3 -Signals zum Dublett verständlich: Es dürfte sich um eine $^{19}\text{F} - ^1\text{H}$ -Kopplung handeln.

Kopplungen dieser Art über fünf und sechs Bindungen sind bekannt.¹⁸ Von Newman, Mentzer und Slomp¹⁹ wurde bei dem ähnlich starren 1-Fluor-12-methylbenzo[c]phenanthren (9) gleichfalls eine Kopplung zwischen aromatisch gebundenem Fluor und den Protonen einer räumlich benachbarten Methylgruppe beobachtet. Wegen der kleinen Kopplungskonstante ($J_{\text{FH}} = 2.5 \text{ Hz}$) der sieben Bindungen voneinander entfernten wechselwirkenden Kerne sprachen sich jene Autoren gegen eine Kopplung durch den Raum aus. Im Falle 8a β erscheint jedoch eine direkte Kopplung über den Raum plausibel, denn man findet trotz der insgesamt grösseren



Zahl der Bindungen (neun) und trotz der höheren Anzahl an Einfachbindungen zwischen den koppelnden Kernen *keinen* kleineren Wert für J_{FH} .¹⁸

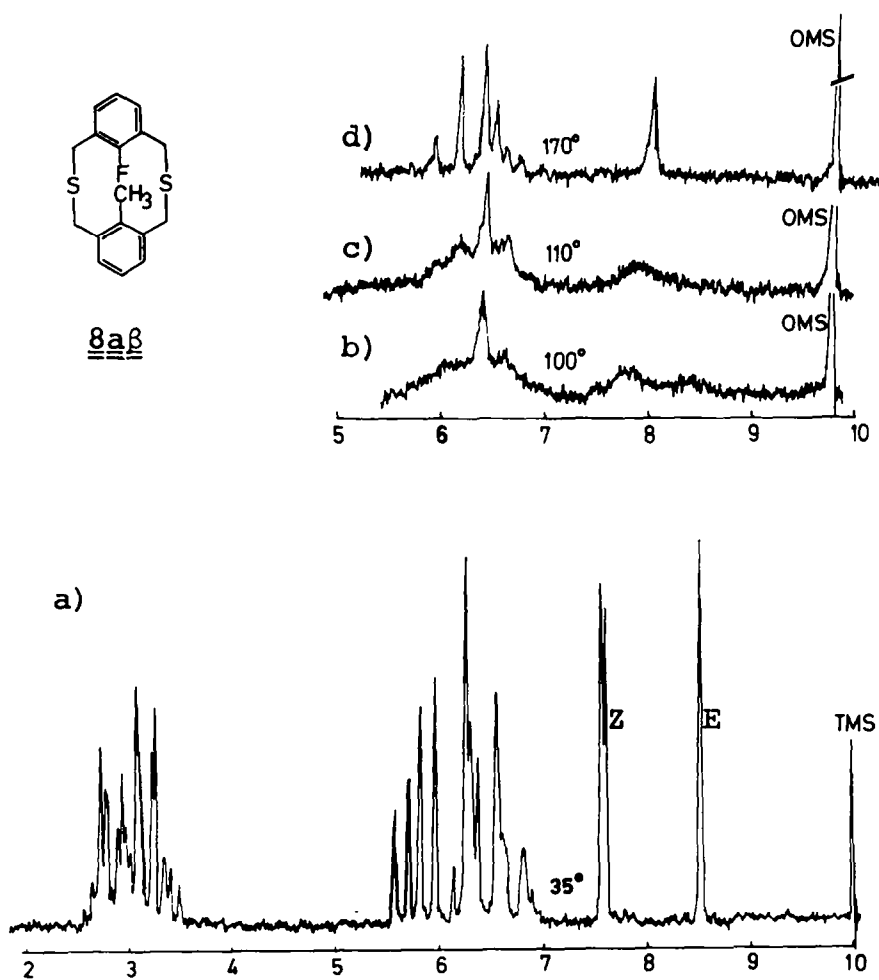


Abb 7. ^1H -NMR-Spektren von 8aβ bei verschiedenen Temperaturen.
(a) bei 35°C in CDCl_3 (TMS = Tetramethylsilan) (b, c, d) bei höherer Temperatur in Diphenyläther (OMS = Octamethylcyclotetrasiloxan)

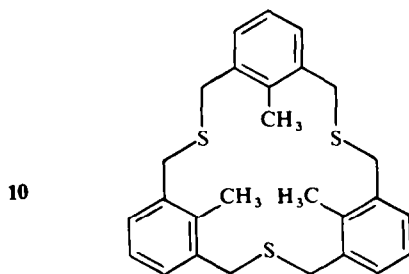
Durch Integration wurde das Isomeren-Verhältnis **Z**:**E** zu 2:1 ermittelt. Bei höherer Temperatur verbreitern sich sowohl die CH_2 - als auch die CH_3 -Absorptionen (Abb 7b–d). Bei 110°C beobachtet man eine Koaleszenz der CH_3 -Signale. Bei 170°C ist nur noch ein CH_3 -Singulett in einer gemittelten Position vorhanden, ein Zeichen dafür, dass bei dieser Temperatur die Isomerisierung $\text{E} \rightleftharpoons \text{Z}$ rasch verläuft. Wie das für die Methylenresonanzen bei 170° noch vorhandene AB-System einschliesslich Singulett zeigen — die ganz den Zimmertemperatur-Spektren der Verbindungen **8a** entsprechen — kann auch bei **8a β** bei höherer Temperatur nur die Molekelhälfte mit dem kleineren Substituenten (F) durch den Zwölfring hindurchschwingen, der grössere intraanulare Rest (CH_3) ist wegen seiner zu grossen Raumbeanspruchung dazu nicht in der Lage.

Die Protonenresonanz von **8b β** weist demgegenüber nur zwei AB-Systeme und ein einziges OCH_3 -Signal auf, sie ist ausserdem temperaturunabhängig. Hier scheint die gegenüber der Methyl- grössere OCH_3 -Gruppe eine Fixierung der Konformation zu bewirken; wir nehmen auf Grund der Protonenresonanz und wegen des scharfen Schmelzpunkts an, dass das untersuchte **8b β** nur in einer der beiden möglichen Konformationen, wahrscheinlich der "E"-Form, vorliegt.

Gleichfalls in Form zweier stabiler Konformerer liegen **8a γ** , **δ** , **ϵ^*** und **ξ** (\equiv **8b ϵ**) vor; sie weisen alle zwei verschiedene, temperatur unabhängige CH_3 -Signale auf (τ -Werte s. Tabelle 3, 4), deren Intensitätsverhältnis, wie in Tabelle 4 für die analysenreinen Substanzen angegeben, von Fall zu Fall variiert.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **8a ξ** sind im Einklang mit dem Auftreten zweier CH_3 -Singulets auch zwei OCH_3 -Signale in genau entsprechendem Verhältnis vorhanden. **8b ξ** wurde gleichfalls in Tabelle 4 aufgenommen, da sein Protonenresonanz-Spektrum die Gegenwart zweier starrer Konformerer beweist.^{†‡}

Reines **10** (Schmp. $214\text{--}215^\circ$) erhielten wir aus einem bei der Umsetzung von 2,6-Bis-brommethyl-toluol mit Natriumsulfid entstandenen Gemisch mit **8a ϵ** durch chromatographische Trennung. Das Molekulargewicht wurde massenspektrometrisch bestätigt. Das CH_3 -Signal liegt bei deutlich tieferer Feldstärke ($\tau = 8.20$) als das für die E-Form von **8a ϵ** (Schmp. $236\text{--}238$) gefundene ($\tau = 8.70$). Für die Methylenprotonen ($\tau = 6.37$) erhält man wie für **8a ϵ** ($\tau = 6.28$) ein Singulett. Dieser



* In einer soeben erschienenen vorläufigen Mitteilung, *Tetrahedron Letters* 1197 (1970) berichten R. H. Mitchell u. V. Boekelheide gleichfalls über die Darstellung dieser Verbindung sowie über ihre Trennung in die E- und Z-Konformeren. Wir danken Herrn Prof. Boekelheide für die Zusendung des Manuskripts vor der Veröffentlichung.

† Äquilibrierungen geeigneter Konformerer zur Bestimmung der Aktivierungsparameter sind im Gange.

‡ Es scheint, als ob die Z-Konformeren in der Regel die stabileren seien; dies geht besonders auch aus der Protonenresonanz der flexiblen Verbindung **8a β** hervor.

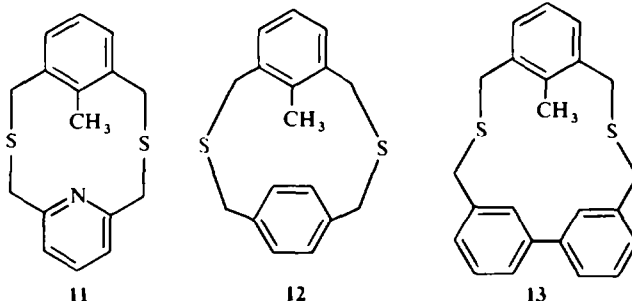
TABELLE 4. MENGENVERHÄLTNISSE VON E- UND Z-KONFORMEREN^a UND CHEMISCHE VERSCHIEBUNG DER INTRAANULAREN METHYL- UND METHOXYL-PROTONEN (in CDCl₃)

Nr.	X	Y	E	Z	$\tau_{\text{CH}_3(\text{B})}$	$\tau_{\text{CH}_3(\text{Z})}$	$\tau_{\text{OCH}_3(\text{B})}$	$\tau_{\text{OCH}_3(\text{Z})}$	Schmp. der reinen Substanz [°C]
8a α	CH ₃	H	— ^b	—	—	786	—	—	100–102
8a β	CH ₃	F	1	2	8.51	—	—	—	196–198
8a γ	CH ₃	Cl	1.8	1 ^c	8.55	7.48	—	—	274–277
8a δ	CH ₃	Br	1	5 ^d	8.56	7.39	—	—	232–236
8a ϵ	CH ₃	CH ₃	4.5	1	8.70	7.46	—	—	≈ 240–250
8a ζ	CH ₃	OCH ₃	1	6	8.51	7.53	6.82	6.43	229–231
8b α	OCH ₃	H	— ^b	—	—	—	6.30	—	157–158
8b β	OCH ₃	F	0	100	—	—	—	6.42	213–214
8b ζ	OCH ₃	OCH ₃	1	4	—	—	6.75	6.45	248–250
11	CH ₃	—	— ^b	—	—	7.50	—	—	135–136

^a Als E-Konformation wurde diejenige Molekülspezies betrachtet, deren CH₃- bzw. OCH₃-Signal bei *höherer* Feldstärke erschien^b E- und Z-Konformationen dieser Verbindungen wandeln sich bei Raumtemperatur rasch ineinander um.^c Das ¹H-NMR-Spektrum des analysenreinen Produkts enthält ausserdem noch ein CH₃-Signal sehr geringer Intensität bei $\tau = 8.44$ ^d Das ¹H-NMR-Spektrum des analysenreinen Produkts zeigt zusätzlich ein CH₃-Signal sehr geringer Intensität bei $\tau = 8.25$.

Befund deutet möglicherweise auf eine nicht nennenswert behinderte konformative Beweglichkeit von **10**, was in Übereinstimmung mit Molekelmodellen in der grösseren Ringgliederzahl eine plausible Erklärung findet.

Die Protonenresonanz von **11** ist der von **8ba** ganz analog: Ein Singulett für die dem Pyridinring benachbarten CH_2 -Protonen, ein AB-System für die benzylicischen Protonen und ein einziges CH_3 -Signal führen auch für diese Verbindung zur Annahme eines flexiblen Moleküls, in dem zwar das freie Elektronenpaar des Pyridinrings durch das Innere des Zwölfrings hindurchzutreten vermag, nicht jedoch die am Benzolring haftende grössere Methylgruppe.



12 erwies sich als völlig starr, **13** als konformativ beweglich (τ -Werte s. Tab. 3). Die Bestimmung genauer Koaleszenztemperaturen und damit der ΔG_c^\ddagger -Werte stiess wegen der kleinen $\Delta\nu_{AB}$ -Werte auf Schwierigkeiten.⁵

EXPERIMENTELLER TEIL

2,6-Bis-brommethyl-toluol. Aus 2,6-Diamino-toluol wurde in Anlehnung an Hodgson und Walker²⁰ 2,6-Dibromtoluol erhalten. Dieses wurde mit Kupfer(II)cyanide zu 2,6-Dicyanotoluol umgesetzt. * Letzteres wurde nach Boekelheide *et al.*¹⁴ zu 2,6-Bis-brommethyl-toluol verarbeitet.

2,6-Bis-brommethyl-anisol wurde aus 2,6-Dimethyl-anisol durch übliche Bromierung mit N-Bromsuccinimid (2:1 Mol) unter Bestrahlung mit einer 250-Watt-Glühlampe in 92-proz. Ausb. dargestellt. Farblose, zu Tränen reizende Kristalle vom Schmp. 75°. ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}$ (294.0) Ber: C, 36.77; H, 3.43; Br, 54.36. Gef: C, 36.93; H, 3.47; Br, 54.66 %).

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Phane 2, 3, 4, 7, 8, 11, 12 und 13. 30 mMol der Bis-brommethylverbindung in 250 ccm Benzol sowie 30 mMol der betreffenden ω,ω' -Dimercapto-Verbindung und 60 mMol NaOH in 250 ccm 95proz. Äthanol wurden während 5 Stdn. simultan aus zwei Präzisionstropftrichtern in 2:2:1 gerührtes, siedendes Äthanol getropft. Nach 12stdg. Kochen wurde i. Vak. zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in CHCl_3 aufgenommen. Chromatographie der CHCl_3 -Lösung an neutralem Al_2O_3 mit CHCl_3 als Elutionsmittel lieferte die Phane, deren Schmelzpunkte, Ausbeuten (nach Umkristallisieren aus Chloroform oder Petroläther) und Elementaranalysen in Tab. 5 zusammengefasst sind. Die von allen neuen Phanen aufgenommenen Massenspektren sind im Einklang mit den angegebenen Strukturen.

5a und **5b** wurden nach einer Variante¹⁵ obigen Verfahrens dargestellt.

* In Anlehnung an M. S. Newman, *Org. Syntheses*, Coll. Vol. III, S. 631.

TABELLE 5. DARGESTELLTE PHANE

Nr.	Bezeichnung ^a	n in 2	Brücken- glieder- zahl	Ringglieder- zahl z	Schmp. [°C]	% Ausbeute	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			
								C	H	S	OCH ₃
2ax	13-Methyl-2,6-dithia[7]metacyclophan	3	7	10	71-72	90	C ₁₂ H ₁₆ S ₂ (224.4)	Ber. 64.23 7.19 28.58 Gef. 64.02 7.04 28.67	—	—	—
2aß	14-Methyl-2,7-dithia[8]metacyclophan	4	8	11	48-49	65	C ₁₃ H ₁₈ S ₂ (238.4)	Ber. 65.49 7.61 26.90 Gef. 65.38 7.52 27.03	—	—	—
2ay	15-Methyl-2,8-dithia[9]metacyclophan	5	9	12	70-71	82	C ₁₄ H ₂₀ S ₂ (252.4)	Ber. 66.61 7.98 25.40 Gef. 66.54 8.07 25.11	—	—	—
2aδ	16-Methyl-2,9-dithia[10]metacyclophan	6	10	13	93-94	81	C ₁₅ H ₂₂ S ₂ (266.5)	Ber. 67.61 8.32 24.07 Gef. 68.00 8.00 24.01	—	—	—
2az	17-Methyl-2,10-dithia[11]metacyclophan	7	11	14	93-95	75	C ₁₆ H ₂₄ S ₂ (280.5)	Ber. 68.51 8.62 22.86 Gef. 68.80 8.83 22.74	—	—	—
2aε	18-Methyl-2,11-dithia[12]metacyclophan	8	12	15	74-76	96	C ₁₇ H ₂₆ S ₂ (294.5)	Ber. 69.33 8.90 21.77 Gef. 69.57 8.90 21.71	—	—	—
2aη	19-Methyl-2,12-dithia[13]metacyclophan	9	13	16	36-38	68	C ₁₈ H ₂₈ S ₂ (308.5)	Ber. 70.07 9.15 20.78 Gef. 70.19 8.95 20.82	—	—	—
2aθ	20-Methyl-2,13-dithia[14]metacyclophan	10	14	17	fl. ^b	72	C ₁₉ H ₃₀ S ₂ (322.6)	Ber. — ^b — — — Gef. — — — — —	—	—	—
2ba	13-Methoxy-2,6-dithia[7]metacyclophan	3	7	10	134-135	66	C ₁₂ H ₁₆ OS ₂ (240.4)	Ber. 59.96 6.71 26.68 12.91 Gef. 60.15 6.61 26.68 12.62	—	—	—
2bß	14-Methoxy-2,7-dithia[8]metacyclophan	4	8	11	100-102	36	C ₁₃ H ₁₈ OS ₂ (254.4)	Ber. — ^b — — — Gef. — — — — —	—	—	—
2by	15-Methoxy-2,8-dithia[9]metacyclophan	5	9	12	99	74	C ₁₄ H ₂₀ OS ₂ (268.4)	Ber. 62.64 7.51 23.89 11.56 Gef. 62.45 7.58 23.85 11.40	—	—	—
2bδ	16-Methoxy-2,9-dithia[10]metacyclophan	6	10	13	106	65	C ₁₅ H ₂₂ OS ₂ (282.5)	Ber. 63.78 7.85 22.70 10.99 Gef. 63.59 7.71 22.53 10.86	—	—	—
2bε	17-Methoxy-2,10-dithia[11]metacyclophan	7	11	14	45-47	58	C ₁₆ H ₂₄ OS ₂ (296.5)	Ber. 64.81 8.16 — — — Gef. 64.37 8.31 — — —	—	—	—
2bζ	18-Methoxy-2,11-dithia[12]metacyclophan	8	12	15	35-36	80	C ₁₇ H ₂₆ OS ₂ (310.5)	Ber. 65.75 8.44 20.65 9.99 Gef. 65.77 8.37 20.51 9.72	—	—	—

2bη	19-Methoxy-2,12-dithia[1,3]metacyclophan	9	13	16	23-24	85	C ₁₈ H ₂₈ OS ₂ (324-5)	Ber.	— ^b	—	—	—
2bθ	20-Methoxy-2,13-dithia[1,4]metacyclophan	10	14	17	fl. ^b	71	C ₁₉ H ₃₀ OS ₂ (338-6)	Gef.	—	—	—	—
2	12-Methoxy-2,5-dithia[6]metacyclophan [n = 2, X = OCH ₃]	2	6	9	104-106	60	C ₁₁ H ₁₄ OS ₂ (226-4)	Ber.	58-37	6-23	28-33	13-74
3a	12,24-Dimethyl-2,5,14,17-tetrathia[6,6]metacyclophan	—	2 × 6'	18	201-202	12	C ₂₂ H ₃₈ S ₄ (420-7)	Gef.	58-12	6-12	28-09	13-78
4a	8-Methyl-1,10-dithia[2,2]metacyclophan	—	2 × 2	10	140	81	C ₁₃ H ₁₄ S ₂ (258-4)	Ber.	62-81	6-71	30-49	—
4b	8-Methoxy-1,10-dithia[2,2]metacyclophan	—	2 × 2	10	182	53	C ₁₃ H ₁₄ OS ₂ (274-4)	Gef.	62-60	6-76	30-34	—
5a	8-Methyl-1,10-dithia[2]metacyclo[2](2,6)pyridinophan	—	2 × 2	10	129-131	61	C ₁₄ H ₁₃ NS ₂ ⁴ (259-4)	Ber.	69-72	5-46	24-82	—
5b	8-Methoxy-1,10-dithia[2]metacyclo[2](2,6)pyridinophan	—	2 × 2	10	206-208	15	C ₁₄ H ₁₃ NOS ₂ (275-4)	Gef.	65-65	5-14	23-37	11-31
7a	18-Methyl-2,11-dithia[3,3]orthometacyclophan	—	2 × 3	11	112	65	C ₁₇ H ₁₈ S ₂ (286-5)	Ber.	65-55	5-16	23-43	11-09
7b	18-Methoxy-2,11-dithia[3,3]orthometacyclophan	—	2 × 3	11	148	44	C ₁₇ H ₁₈ OS ₂ (302-5)	Gef.	64-60	5-25	24-59	—
8aα	9-Methyl-2,11-dithia[3,3]metacyclophan	—	2 × 3	12	100-102	64	C ₁₇ H ₁₈ S ₂ (286-5)	Ber.	61-06	4-76	23-29	11-27 ^f
8aβ	9-Fluor-18-methyl-2,11-dithia[3,3]metacyclophan	—	2 × 3	12	196-198	17	C ₁₇ H ₁₇ FS ₂ (304-5)	Gef.	60-98	4-96	23-34	11-25
8aγ	9-Chlor-18-methyl-2,11-dithia[3,3]metacyclophan	—	2 × 3	12	274 277	8	C ₁₇ H ₁₇ ClS ₂ (320-9)	Ber.	71-28	6-33	22-39	—
8aδ	9-Brom-18-methyl-2,11-dithia[3,3]metacyclophan	—	2 × 3	12	232-236	8	C ₁₇ H ₁₇ BrS ₂ (365-4)	Gef.	67-51	6-00	21-20	10-26
8aε	9,18-Dimethyl-2,11-dithia[3,3]metacyclophan ^a	—	2 × 3	12	≈ 240-250	10	C ₁₈ H ₂₀ S ₂ (300-5)	Gef.	67-57	5-75	21-22	10-03 ^a
8aζ	9-Methoxy-18-methyl-2,11-dithia[3,3]metacyclophan	—	2 × 3	12	229-231	32	C ₁₈ H ₂₀ OS ₂ (316-5)	Ber.	71-28	6-33	22-39	—
								Gef.	71-01	6-19	22-47	—
								Ber.	67-07	5-63	21-06	—
								Gef.	66-79	5-90	20-76	—
								Ber.	63-63	5-34	—	—
								Gef.	62-93	5-50	—	—
								Ber.	55-88	4-69	17-55	—
								Gef.	56-12	4-71	17-53	—
								Ber.	71-95	6-71	21-34	—
								Gef.	71-76	6-67	21-05	—
								Ber.	68-31	6-37	20-26	9-81
								Gef.	68-51	6-44	20-28	9-61 ^a

8ba	9-Methoxy-2,11-dithia[3,3]metacyclophan	—	2 × 3	12	157–158	51	C ₁₇ H ₁₈ OS ₂ (302.5)	Ber. 67.51 6.00 — Gef. 66.97 5.92 —	10.26 — 9.71 —
8bb	9-Fluor-18-methoxy-2,11-dithia[3,3]metacyclophan	—	2 × 3	12	213–214	29	C ₁₇ H ₁₇ FOS ₂ (320.5)	Ber. 63.72 5.35 20.01 9.68 Gef. 63.78 5.45 19.78 9.64*	
8by	9-Chlor-18-methoxy-2,11-dithia[3,3]metacyclophan	—	2 × 3	12	254–261	4	C ₁₇ H ₁₇ ClOS ₂ (336.9)	Ber. 60.60 5.08 19.03 9.21 Gef. — — — 9.26*	
8bd	9-Brom-18-methoxy-2,11-dithia[3,3]metacyclophan	—	2 × 3	12	274–279	2	C ₁₇ H ₁₇ BrOS ₂ (381.4)	Ber. 53.54 4.49 16.82 8.14 Gef. 53.27 4.48 16.64 7.90*	
8bz	9,18-Dimethoxy-2,11-dithia[3,3]metacyclophan	—	2 × 3	12	248–250	8	C ₁₈ H ₂₀ O ₂ S ₂ (332.5)	Ber. 65.02 6.06 19.29 18.67 Gef. 65.07 6.00 19.17 18.45*	
10	9,18,27-Trimethyl-2,11,20-trithia[3,3,3]metacyclophan	—	3 × 3	18	213 215	2	C ₂₇ H ₃₀ S ₃ (450.8)	Ber. — — — — Gef. — — — —	
11	9-Methyl-2,11-dithia[3]metacyclo[3](2,6)pyridinophan	—	2 × 3	12	135–136	34	C ₁₆ H ₁₇ NS ₂ (287.4)	Ber. 66.85 5.96 22.31 — Gef. 66.94 6.04 22.19 —	
12	9-Methyl-2,11-dithia[3,3]metaparacyclophan	—	2 × 3	13	202	59	C ₁₇ H ₁₈ S ₂ (286.5)	Ber. 71.28 6.33 22.39 — Gef. 71.03 6.22 22.19 —	
13	9-Methyl-2,11-dithia[3,3,0]metacyclophan	—	$\begin{cases} 2 \times 3 \\ 1 \times 0 \end{cases}$	15	107–109	41	C ₂₃ H ₂₂ S ₂ (362.6)	Ber. 76.19 6.12 17.69 — Gef. 76.31 6.07 17.48 —	

* Zur Nomenklatur der Phane vgl.³ sowie B. H. Smith, Bridged Aromatic Compounds, Academic Press, New York–London, S. 6 ff.

^b Diese Verbindungen konnten wegen ihres niedrigen Schmelzpunkts und wegen ihrer Eigenschaft, Lösungsmittelreste nur schwer abzugeben, nicht in analysenreiner Form erhalten werden.

^c Die Abkürzung 2 × 6 soll ausdrücken, dass zwei aliphatische Brücken von je sechs Brückenatomen im Molekül vorhanden sind.

^d Die Verbindung zeichnet sich durch einen intensiven Geruch aus.

^e N-Analyse: Ber: 5.40; Gef: 5.38%.

^f N-Analyse: Ber: 5.09; Gef: 4.89%.

^g Siehe Text.

^h Gemisch der E- und Z-Isomeren.

ⁱ 8ba ist identisch mit 8bb.

^k Diese Verbindung wurde durch Chromatographie einer größeren Menge des durch Umsetzung von 2,6-Bis-brommethyl-toluols mit Na₂S bei höherer Konzentration erhaltenen *analysenreinen* Produkts erhalten. Eine zweite Elementaranalyse war daher nicht mehr notwendig, zumal das Molekulargewicht massenspektrometrisch bestätigt wurde.

^l N-Analyse: Ber: 4.87; Gef: 4.58%.

Zur Synthese von **8a** und **9** wurde 2,6-Bis-brommethyl-toluol mit Natriumsulfid umgesetzt.¹⁷

Für die Verbindungen **7b**, **8a**, **8b**, **8c**, **8d**, **8e** wurden zutreffende OCH₃-Analysenwerte nur bei Anwendung eines Verfahrens gefunden, das sich von der üblichen Methode nach Zeisel durch Zugabe einer ca. 10fachen Phenolmenge und verlängerte Kochdauer (ca. 1–2 Std.) unterscheidet. Nach der üblichen Ausführung wurden oft mehrere Prozent Methoxyl zuwenig gefunden. Die Ursache sehen wir eher in der Schwerlöslichkeit der betreffenden Substanzen als in einer erschwerten Abspaltbarkeit der intraanularen Methoxylgruppen aufgrund sterischer Hinderung.*

Herrn Prof. Dr. Dr. H. A. Staab und Herrn Dr. M. A. R. Khayat danke ich für wertvolle Diskussionen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Sachmitteln.

LITERATURVERZEICHNIS

- ¹ F. Vögtle, *Chem. Ber.* **102**, 1784 (1969)
- ² F. Vögtle, *Tetrahedron* **25**, 3231 (1969)
- ³ F. Vögtle und P. Neumann, *Tetrahedron Letters* 5329 (1969)
- ⁴ F. Vögtle, *Chem. Ber.* **102**, 3077 (1969)
- ⁵ F. Vögtle, *Tetrahedron Letters* 3193 (1969)
- ⁶ Übersicht: E. L. Eliel, *Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen* S. 248. Weinheim/Bergstr (1966); Vgl. auch J. Sicher, in P. B. D. de la Mare und W. Klyne (Hg.), *Progress in Stereochemistry* **3**, 202 (1962); dort weitere Literaturhinweise
- ⁷ Vgl. z. B. J. Dale, *J. Chem. Soc.* 93 (1963); *Angew. Chem.* **78**, 1070 (1966)
- ⁸ F. L. Breusch, *Fortschr. Chem. Forsch.* **12**, 119 (1969)
- ⁹ R. Paioni und W. Jenny, *Helv. Chim. Acta* **52**, 2041 (1969)
- ¹⁰ R. H. Mitchell und V. Bockelheide, *Tetrahedron Letters* 2013 (1969); R. H. Mitchell und V. Bockelheide, *J. Heterocyclic Chem.* **6**, 981 (1969)
- ¹¹ H. A. Stuart, *Molekülstruktur* 3. Aufl. S. 95 Berlin-Heidelberg-New York; dort weitere Hinweise
- ¹² A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68**, 441 (1964)
- ¹³ G. Bricgleb, *Fortschr. Chem. Forsch.* **1**, 642 (1950)
- ¹⁴ W. S. Lindsay, P. Stokes, L. G. Humber und V. Bockelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 943 (1961)
- ¹⁵ F. Vögtle und A. H. Effler, *Chem. Ber.* **102**, 3071 (1969)
- ¹⁶ F. Vögtle, *Angew. Chem.* **81**, 258 (1969); *Ibid.* internat. Edit. **8**, 274 (1969)
- ¹⁷ F. Vögtle und L. Schunder, *Chem. Ber.* **102**, 2677 (1969)
- ¹⁸ Vgl. hierzu A. H. Lewin, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2303 (1964); F. A. Bovey, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, New York-London (1969); dort weitere Literaturangaben
- ¹⁹ M. S. Newman, R. G. Mentzer und G. Slomp, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 4018 (1963)
- ²⁰ H. H. Hodgson und J. Walker, *J. Chem. Soc.* 530 (1935)

* Vgl. hierzu W. Mayer, *Z. analyt. Chem.* **141**, 345 (1954). Wir danken der mikroanalytischen Abteilung des Organisch-Chemischen Institutes der Universität Heidelberg unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Mayer sehr für die Ausführung der Methoxyl-Bestimmungen.