

Fritz Vögtle, Peter Neumann und Michael Zuber

Sterische Wechselwirkungen im Innern cyclischer Verbindungen, XX¹⁾

Raumbedarf der Cyangruppe

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 30. Mai 1972)

Neue Metacyclophane, die eine Cyangruppe im Ringinnern enthalten, werden beschrieben. Die bei Brückengliederzahlen < 13 auftretenden meßbaren sterischen Wechselwirkungen zwischen CN-Gruppe und Brücke erlauben eine vergleichende Abschätzung des Raumbedarfs der aromatisch gebundenen Cyangruppe. — Die mit Tris(dipivalomethanato)europium und -praseodym beobachteten Verschiebungen der ¹H-NMR-Absorptionen sowie die UV-Spektren werden erörtert.

Steric Interactions of Inner Atoms in Cyclic Compounds, XX¹⁾

Steric Requirement of the Cyano Group

New metacyclophanes containing one cyano group projecting into the many membered ring are synthesised. Nonbonded steric interactions between the bridge and the cyano substituent are observed by means of temperature dependent ¹H-NMR. The experimental results allow a calculation of the steric requirement of the aromatically bonded cyano group. — ¹H-n.m.r. shifts observed with europium and praseodym contact reagents are discussed.

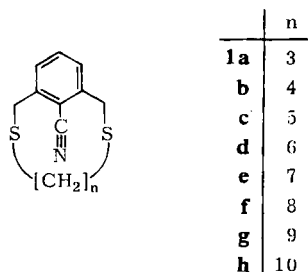
Es ist bezeichnend, daß die Cyangruppe nicht wegen des Vorhandenseins, sondern vielmehr wegen des Fehlens markanter sterischer Effekte aufgefallen ist²⁾. Der Grund liegt einmal darin, daß die $N \equiv C - C$ -Gruppierung eine nahezu linear gestreckte Gestalt aufweist³⁾, deren Raumbeanspruchung senkrecht zur Bindungsachse gering ist. Üblicherweise spielt aber gerade die räumliche Ausdehnung einer Gruppe nach den Seiten, etwa beim „ortho-Effekt“ oder sterischen Mesomeriehinderungen am

¹⁾ XIX. Mittel.: F. Vögtle und R. Lichtenhaler, Z. Naturforsch. 26b, 872 (1971).

²⁾ Vgl. z. B. 2^{a)} J. Grundnes und P. Klæboe in: Z. Rappoport (Herausg.), The Chemistry of the Cyano Group, S. 158, Interscience Publishers, London-New York 1970; 2^{b)} W. A. Sheppard, a.a.O. S. 211. Systematische Untersuchungen zu diesem Problem scheinen bemerkenswerterweise nicht durchgeführt worden zu sein; siehe auch R. R. Fraser, G. Boussard, J. K. Saunders, J. B. Lambert und C. E. Mixan, J. Amer. chem. Soc. 93, 3822 (1971), Anm. 8.

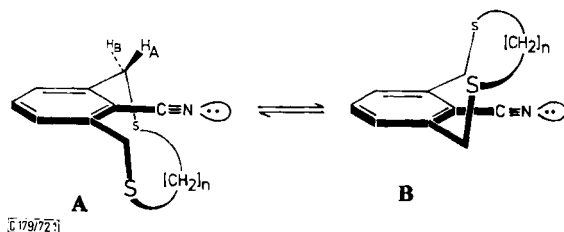
³⁾ V. B. Carter und D. Britton, Acta crystallogr. [Copenhagen] B 28, 945 (1972); G. A. Gol'der, G. S. Ždanov und M. M. Umanskij, Ž. Fiz. Khim. SSSR 26, 1434 (1952), Structure Reports 16, 510 (1952); E. O. Schlemper und D. Britton, Acta crystallogr. [Copenhagen] 18, 419 (1965).

Benzolring⁴⁾ die Hauptrolle. Zum anderen scheint die Untersuchung sterischer Wechselwirkungen in der Längsrichtung der Cyangruppe, d.h. in der Umgebung des Stickstoffatoms, bisher auf Schwierigkeiten gestoßen zu sein. Die Kenntnis des Van der Waals-Bereichs in der Längsrichtung der $N \equiv C$ -Gruppe dürfte dabei umso wichtiger sein, als sich damit bei bekanntem $C-N$ -Bindungsabstand⁵⁾ der Raumbedarf des einsamen Elektronenpaares am sp-hybridisierten Nitril-Stickstoff abschätzen ließe, über den bisher wenig bekannt ist⁵⁾.



Wir gingen von der Vorstellung aus, daß in der Verbindungsreihe **1** das Ausmaß der sterischen Wechselwirkung zwischen der Cyangruppe und der jeweiligen aliphatischen Brücke durch Bestimmung der Energieschwellen (ΔG^\ddagger) des Ringinversionsprozesses $A \rightleftharpoons B$ (siehe Abbild. 1) mittels Protonenresonanz gemessen werden kann:

Geht man von größeren Brückengliederzahlen ($= n + 4$) sukzessive zu niedrigeren über, so gelangt man zu einem Punkt, an dem der Umklappvorgang $A \rightleftharpoons B$ nicht mehr abläuft, weil die Nitrilgruppe das Vorbeigleiten der — zu kurzen — Brücke verhindert⁶⁾.



Abbild. 1. Ringinversions-Prozeß der Cyan-dithia[n+4]metacyclophane **1** (schematisch)

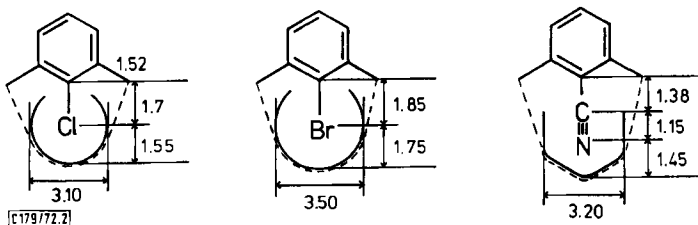
Die Größenordnung von n konnten wir auf Grund der heute geltenden Wirkungsradien grob abschätzen: In Abbild. 2 ist der bisher angenommene Bereich der organisch gebundenen Cyangruppe mit dem des Chlor- und Bromsubstituenten

⁴⁾ G. W. Wheland, R. M. Brownell und E. C. Mayo, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 2492 (1948); J. Sauer und R. Huisgen, *Angew. Chem.* **72**, S. 310ff. (1960); Übersicht: H. A. Staab, Einführung in die Theoretische Organische Chemie, 4. Aufl., S. 578ff., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1964.

⁵⁾ Zur Struktur und Elektronendichteverteilung der Cyangruppe vgl. J. A. Green und P. T. Hoffmann in: I. Ugi (Herausg.), *Isonitrile Chemistry*, Academic Press, S. 4, New York-London 1971; R. Polák und P. Rosmus, *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **24**, 107 (1972).

⁶⁾ Vgl. F. Vögtle und P. Neumann, *Tetrahedron [London]* **26**, 5299 (1970).

verglichen. Der zwischen den als Fixpunkte betrachteten ω,ω' -ständigen *m*-Xylylen-Kohlenstoffatomen gespannte und den jeweiligen Wirkungsbereich des intraanularen Substituenten tangierende „Umfang“ *U* (gestrichelt gezeichnete Linie) verhält sich danach in der Reihenfolge $-\text{Cl} : -\text{Br} : -\text{C}\equiv\text{N}$ wie 1.0 : 1.08 : 1.16, d.h. die Cyangruppe sollte einen größeren „Gesamtraumbedarf“ haben als Chlor- und Bromsubstituenten, ein Schluß, der durch Studien an Kalottenmodellen nach *Stuart-Briegleb* gestützt wird.



Abbild. 2. Vergleich der nach Literaturangaben⁷⁾ gezeichneten Wirkungsbereiche von $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$ (Segmentumfang *U* gestrichelt; Zahlenwerte in Å)

Darstellung der Cyclophane

Die physikalischen Eigenschaften der durch Umsetzung von 2.6-Bis-brommethylbenzonitril mit ω,ω' -Dimercapto-alkanen nach dem Verdünnungsprinzip dargestellten Metacyclophane **1a** – **h** sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die Molekulargewichte aller Verbindungen wurden osmometrisch und massenspektrometrisch bestimmt. Alle Cyclophane **1** zeigen im IR-Spektrum (KBr) eine scharfe Bande der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung bei 2210–2220/cm. 2.6-Bis-brommethylbenzonitril wurde durch Bromierung von 2.6-Dimethylbenzonitril mit *N*-Brom-succinimid dargestellt.

Protonenresonanz-Ergebnisse

Wie aus der Tab. 1 hervorgeht, findet man für die Benzylprotonen von **1a** – **f** bei Raumtemperatur ein AB-System. Das Benzyl-Singulett von **1h** bleibt auch beim Kühlen auf etwa -70° erhalten ($\Delta G_c^\ddagger \lesssim 9.7$ kcal/Mol). Die Benzylabsorption von **1g** besteht bei 30° aus einem verbreiterten Signal, das beim Kühlen zu einem AB-System aufspaltet ($\Delta\nu = 24$ Hz; $J_{\text{AB}} = |14.5|$ Hz). Aus der Koaleszenztemperatur (20°) ergibt sich für den Vorgang $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ in **1g** ein ΔG_c^\ddagger -Wert von 14.5 ± 0.3 kcal/Mol. Der für die Cyangruppe gefundene Wert liegt also gerade zwischen den für die entsprechende Chlorverbindung (**2**, $n = 9$; $\Delta G_c^\ddagger = 11.6$ kcal/Mol) und die Bromverbindung (**3**, $n = 9$; $\Delta G_c^\ddagger = 15.4$ kcal/Mol)⁸⁾ erhaltenen Daten, und zwar nahezu

⁷⁾ Bindungsabstände: *H. J. Milledge* und *L. M. Pant*, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **13**, 285 (1960); *G. Charbonneau*, *J. Baudour*, *J.-Cl. Messager* und *J. Meimel*, *Bull. Soc. franç. Minéralog. Cristallogr.* **88**, 147 (1965); *G. Casalone*, *C. Mariani*, *A. Mugnoli* und *M. Simonetta*, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **B 25**, 1741 (1969); l. c.³⁾.

Wirkungsradien: *G. Briegleb* in *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, herausgeg. von Eug. Müller, 4. Aufl., Bd. 3/1, S. 545, Thieme Verlag, Stuttgart 1955; Liste PH 17 der Firma Leybold's Nachfolger, Köln-Bayental. Zur Problematik von Wirkungsradien-Angaben vgl. *H. A. Stuart*, *Molekülstruktur*, 3. Aufl., S. 94, 101, Springer Verlag, Berlin 1967.

⁸⁾ *F. Vögtle*, *Tetrahedron Letters* [London] **1969**, 3193.



beim letzteren Wert. Allerdings findet man für $n = 8$ in der Cyan-Reihe eine höhere Barriere ($\Delta G_C^\ddagger = 23.6 \pm 0.3$ kcal/Mol; $T_C = 200^\circ$) als in der Brom- ($\Delta G_C^\ddagger = 22.5$ kcal/Mol; $T_C = 178^\circ$) und Chlor-Reihe ($\Delta G_C^\ddagger = 15.4$ kcal/Mol; $T_C = 40^\circ$)⁸). Aus den Meßergebnissen für $n = 7$ kann über die relative Größe von CN und Br keine Aussage abgeleitet werden: Beide ΔG_C^\ddagger -Werte liegen höher als 23 kcal/Mol.

Tab. 1. ¹H-NMR-Daten der Cyan-dithia[2.2]metacyclophane 1 (Tetramethylsilan als interner Standard)

	Benzylprotonen- resonanz τ (H _A) τ (H _B)		Solvens	J_{AB} [Hz]	$\Delta\nu_{AB}$ [Hz]	k_C [sec ⁻¹]	T_C [°C]	ΔG_C^\ddagger [kcal/ Mol]
1a	5.53	6.27	CDCl ₃	13.5	44	—	—	—
	5.67	6.21	CD ₃ CN	13	32.5	—	—	—
b	5.61	6.31	CDCl ₃	13.5	34	—	—	—
c	5.77	6.26	CDCl ₃	13.5	28.5	—	—	—
d	5.81	6.28	CDCl ₃	14.2	28	—	—	—
e	5.90	6.26	CDCl ₃	14.5	21	—	—	—
	6.01	6.52	Diphenyläther ^{a)}	14.2	31	103	> +192	> 23.3
f	5.88	6.32	CDCl ₃	15	26.5	—	—	—
	5.92	6.53	Diphenyläther ^{a)}	14.2	37.5	113	+200	23.6
g	6.08		CDCl ₃	—	—	—	—	—
	6.11		CD ₃ CN	—	—	—	—	—
	6.10		DMSO-d ₆	—	—	—	—	—
h	5.92	6.32 ^{b)}	CDCl ₃ /Pyridin	14.5	24	94	+20	14.5
	6.06		CDCl ₃	—	—	—	≈ -70	≈ 9.7

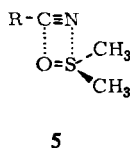
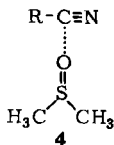
^{a)} Octamethylcyclotetrasiloxan als interner Standard.

^{b)} bei -40° .

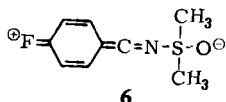
Der in Abbild. 2 wiedergegebene, auf einfachen Überlegungen basierende Wirkungsbereich der Cyangruppe liegt daher offenbar in der richtigen Größenordnung: Der Gesamt-Raumbedarf der aromatisch gebundenen Cyangruppe ist mit dem des Bromsubstituenten vergleichbar. Möglicherweise ist die für $n = 8$ und 9 gefundene unterschiedliche Reihenfolge der ΔG_C^\ddagger -Werte außer auf methodische Fehlerquellen darauf zurückzuführen, daß die Elektronenhülle der Cyangruppe und insbesondere das einsame Elektronenpaar am sp-hybridisierten Stickstoff durch die Wasserstoffatome der Brückenmethylene-Gruppen leichter deformiert werden kann als die verglichenen Halogenatome. Daher ist für die Cyangruppe eine unterschiedliche Abhängigkeit der Ringinversionsschwelle von der Konformation der jeweils vorliegenden Brücke im Grund- und Übergangszustand denkbar.

Einfluß des Lösungsmittels und von Verschiebungsreagentien

In der Literatur sind Assoziationswechselwirkungen zwischen Cyangruppen und Dimethylsulfoxid wiederholt diskutiert worden⁹⁾. Die Dissoziationskonstanten solcher Dipol-Dipol-Komplexe der Typen **4** und **5** liegen in der Größenordnung von 1 Mol/l.



Dennoch reicht die Assoziation aus, um beispielsweise im ¹⁹F-NMR-Spektrum des 4-Fluor-benzonitrils bei Übergang von CCl₄ zu DMSO die Abschirmung des Fluoratoms zu verringern. Dieser Befund wurde von *Taft* mit der Beteiligung einer Resonanzstruktur **6** zu deuten versucht^{9a, 10)}.



Wir prüften am Beispiel der Verbindung **1g**, ob sich das Vorliegen eines Assoziationskomplexes mittels ¹H-NMR nachweisen läßt. Würde die Komplexbildung der C≡N-Gruppe durch DMSO die Ringinversion stören oder ganz unterbinden, so sollte sich dies in einer Aufspaltung oder zumindest Verbreiterung des Benzyl-Signals äußern. Beim Übergang von CDCl₃ zu Dimethylsulfoxid-d₆ konnte jedoch keine signifikante Änderung der Signalform oder chemischen Verschiebung festgestellt werden.

Über den Einfluß paramagnetischer Verschiebungsreagentien auf die Protonenresonanz organischer Cyanverbindungen ist ebenso wie über das Verhalten organischer Sulfide wenig bekannt^{11, 12)}. Wir wählten das Cyclophan **1g** für orientierende Untersuchungen aus, da bei dieser Ringweite kleine Änderungen der sterischen Behinderung zwischen der Cyangruppe und der Brücke in den Meßbereich der Protonenresonanz fallen. Solche Veränderungen wären zu erwarten, wenn die Cyangruppe eine dauerhafte, wenn auch nur lockere Bindung mit dem Reagenz einging.

Zugabe von Tris(dipivalomethanato)europium (**7**) zu einer CCl₄-Lösung von **1g** führte zu einer mäßigen Verschiebung (60 Hz) nach niedrigerer Feldstärke (τ 5.11). Die Koaleszenzpunktmethode ergibt allerdings einen ΔG_C^\ddagger -Wert der ursprünglichen Größenordnung ($T_C \approx 21 \pm 6^\circ$, $J_{AB} = 14.5$ Hz). Es kann sich daher wohl kaum um

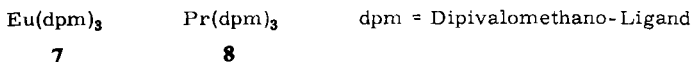
⁹⁾ ^{9a)} C. D. Ritchie und A. L. Pratt, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1571 (1964); ^{9b)} D. Martin und A. Weise, Liebigs Ann. Chem. **702**, 86 (1967). Eine Übersicht findet sich in: D. Martin und H. G. Hauthal, Dimethylsulfoxid, Akademie-Verlag, Berlin 1971.

¹⁰⁾ R. W. Taft, E. Price, I. R. Fox, I. C. Lewis, K. K. Andersen und G. T. Davis, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3146 (1963).

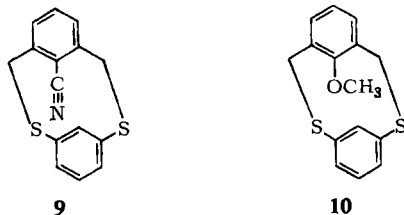
¹¹⁾ J. K. M. Saunders und D. H. Williams, J. Amer. chem. Soc. **93**, 641 (1971); W. DeW. Horrocks jr. und J. P. Sipe III, ebenda **93**, 6800 (1971).

¹²⁾ R. Seux, G. Morel und A. Foucaud, Tetrahedron Letters [London] **1972**, 1003; C. Beauté, Z. W. Wolkowski und N. Thoi, Chem. Commun. **1971**, 700.

eine konkrete Bindung des Reagenz an die Nitrilgruppe (oder den Sulfid-Schwefel) im Sinne eines „contact-shift“ handeln, dagegen ist der Befund mit der Annahme einer „pseudo contact“-Verschiebung im Einklang, wie sie für Lanthanidenkomplexe diskutiert wird¹³). Ein Zusatz von Tris(dipivalomethano)praseodym (**8**) zu einer CCl₄-Lösung von **1g** hat eine Verengung der Linienbreite sowie eine geringe Verschiebung des Benzylsignals nach höherer Feldstärke zur Folge (40 Hz, τ 6.9).



Markante Verschiebungen beobachteten wir an dem konformativ starren 8-Cyan-1.10-dithia[2.2]metacyclophan (**9**)¹⁴. **7** bewirkt hier eine unterschiedliche Verschiebung des A- und B-Teils des AB-Systems der Benzylprotonen [$\tau(H_A) = 5.92$, $\tau(H_B) = 6.15$, $\Delta\nu_{AB} = 12.5$ Hz, $\tau(H_i) = 4.95$ ohne {Eu(dpm)₃}; $\tau(H_A) = 4.06$, $\tau(H_B) = 5.36$, $\Delta\nu_{AB} = 78$ Hz, $\tau(H_i) = 3.71$ {mit Eu(dpm)₃}], das insgesamt nach niedrigerer Feldstärke verlagert wird. Das Signal des intraanularen Wasserstoffatoms (H_i) wandert im gleichen Sinne um 74 Hz. **8** verschiebt erwartungsgemäß nach höherer Feldstärke [$\tau(H_A) = 6.55$, $\tau(H_B) = 6.92$, $\Delta\nu_{AB} = 22$ Hz, $\tau(H_i) = 5.68$].



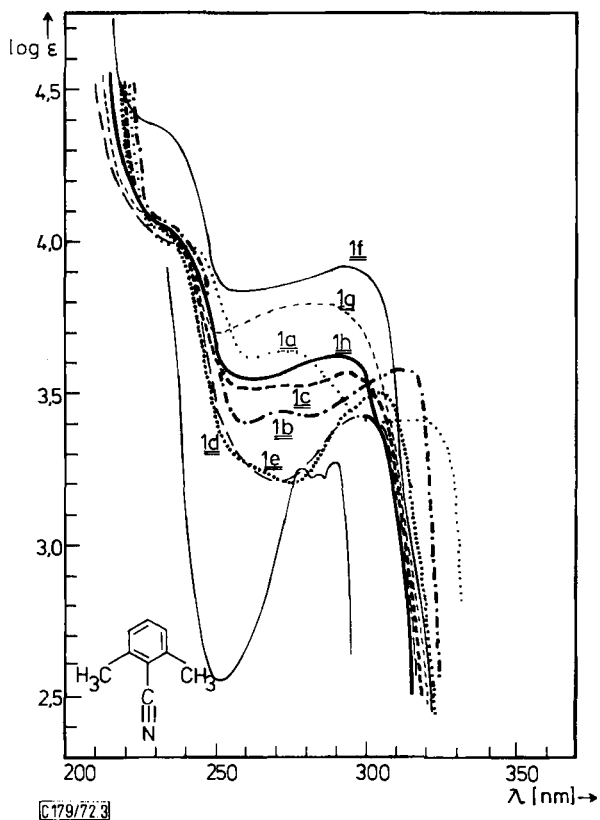
Wegen der an Äthern gefundenen starken Verschiebungen¹¹⁾ haben wir zum Vergleich auch **10**⁶⁾ in die Untersuchung einbezogen. Mit **7** findet man jedoch geringe Verschiebungen: $\tau(H_A) = 6.13$, $\tau(H_B) = 6.49$, $\Delta\nu_{AB} = 21.5$ Hz, $\tau(H_i) = 4.81$, $\tau_{OCH_3} = 6.93$ [ohne Eu(dpm)₃]; $\tau(H_A) = 5.89$, $\tau(H_B) = 6.28$, $\Delta\nu_{AB} = 23$ Hz, $\tau(H_i) = 4.55$, $\tau_{OCH_3} = 6.88$ [mit Eu(dpm)₃]. In diesem Falle ist anzunehmen, daß die Annäherung des Europium-Chelats an das Methoxyl-Sauerstoffatom aus räumlichen Gründen erschwert ist. Die sterisch weniger abgeschirmte OCH₃-Gruppe im 2,6-Dimethyl-anisol zeigt dagegen wieder eine erheblich größere Verschiebung bei Eu(dpm)₃-Zusatz ($\Delta\nu = 127$ Hz; qualitative Messungen).

UV-Spektren

Verglichen mit 2,6-Dimethyl-benzonitril sind die UV-Absorptionen aller Metacyclophane **1** batho- und hyperchrom verschoben (Abbild. 3). Am stärksten aus der Reihe fallen die am kürzesten verbrückten Verbindungen **1a** und **1b**. Diese Befunde sind sowohl mit einem sterisch bedingten Abbiegen der Nitrilgruppe in der Ebene oder aus der Ebene des Benzolkerns heraus als auch mit der Annahme einer Donor-

¹³ C. C. Hinckley, J. Amer. chem. Soc. **91**, 5160 (1969); E. R. Birnbaum und T. Moeller, ebenda **91**, 7274 (1969).

¹⁴ F. Vögtle, M. Zuber und P. Neumann, Z. Naturforsch. **26 b**, 707 (1971).



Abbild. 3. UV-Spektren der Cyan-dithia[n+4]metacyclophane **1** sowie von 2,6-Dimethylbenzonitril. Lösungsmittel Dioxan

Acceptor-Wechselwirkung zwischen den Schwefelatomen und der Nitrilgruppe zu erklären; beide Effekte sollten – im Einklang mit den Beobachtungen – mit abnehmender Brückenlänge an Bedeutung zunehmen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Dr. D. Scheutzw sind wir für die Bereitstellung von Rechenprogrammen zur Auswertung der Massenspektren und der Gutowski-Holm-Gleichung zu Dank verpflichtet, Herrn Dipl.-Chem. N. Pelz für die Aufnahme und Diskussion der Massenspektren.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte der Verbindungen **1a**–**h** wurden am Mettler FP 5-Gerät bestimmt. Die IR-Spektren (KBr) wurden mit dem IR-33-Gerät von Beckman-Instr., die UV-Spektren mit dem Cary 17-Spektrometer erhalten. Die Massenspektren wurden mit einem Massenspektrometer SM 1-BH der Firma Varian-MAT (Leihgabe der *Stiftung Volkswagenwerk*) aufgenommen.

2.6-Bis-brommethyl-benzonitril: 13.1 g (0.1 Mol) 2.6-Dimethyl-benzonitril und 37.4 g (0.21 Mol) *N*-Brom-succinimid wurden in 250 ccm CCl₄ nach Zusatz einiger Milligramm Azo-bis-isobutyronitril (oder Dibenzoylperoxid) 12 Stdn. unter Belichtung und Rückfluß erhitzt. Vom entstandenen Succinimid wurde heiß abfiltriert, die organische Phase mit wäbr. NaHCO₃-Lösung gewaschen und das mit Natriumsulfat getrocknete Filtrat weitgehend eingeeengt. Die beim Kühlen abgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt und aus Chloroform umkristallisiert: 9.0 g (31%) farblose Kristalle vom Schmp. 98–101° (Kupferblock).

C₉H₇NBr₂ (288.9) Ber. Br 55.30 N 4.84

Gef. Br 55.56 N 4.54 Mol.-Gew. 286 (osmometr.)

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Dithia[*n*+4]metacyclophane (1): 25 mMol 2.6-Bis-brommethyl-benzonitril in 250 ccm Benzol sowie 25 mMol des ω,ω'-Dimercaptoalkans und 50 mMol (2 g) NaOH in 235 ccm Äthanol/15 ccm Wasser wurden innerhalb von 6–7 Stdn. gleichzeitig und möglichst gleichmäßig aus 2 Tropftrichtern in 2–2.5 l gerührtes, siedendes Äthanol getropft. Nach 12stdg. Sieden wurde i. Vak. eingeeengt, der Rückstand in Benzol oder Chloroform aufgenommen und filtriert. Chromatographie der CHCl₃- bzw. Benzollösung an neutralem Al₂O₃ mit Benzol als Elutionsmittel und anschließende Umkristallisation aus Chloroform/Petroläther oder auch Äther, Aceton oder Äthanol lieferte die Metacyclophane **1a**–**h**, deren Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysendaten in Tab. 2 zusammengefaßt sind.

Tab. 2. Dargestellte Metacyclophane

	n	Bezeichnung	% Rein- Ausb.	Schmp. (aus)	osmometr. Mol.-Gew.- Bestimmung (CHCl ₃)	Analyse N S
1a	3	13-Cyan- 2.6-dithia[7]metacyclophan	16	114° (CHCl ₃ /PÄ)	Ber. 235.3 Gef. 230	Ber. 5.95 27.24 Gef. 5.88 27.01
b	4	14-Cyan- 2.7-dithia[8]metacyclophan	18	108° (CHCl ₃ /PÄ)	Ber. 249.3 Gef. 243	Ber. 5.61 25.71 Gef. 5.62 25.59
c	5	15-Cyan- 2.8-dithia[9]metacyclophan	34	166° (CHCl ₃ /PÄ)	Ber. 263.4 Gef. 260	Ber. 5.31 24.34 Gef. 5.19 24.28
d	6	16-Cyan- 2.9-dithia[10]metacyclophan	11	163° (CHCl ₃ /PÄ)	Ber. 277.4 Gef. 277	Ber. 5.04 23.11 Gef. 5.27 23.12
e	7	17-Cyan- 2.10-dithia[11]metacyclophan	5	122° (C ₂ H ₅ OH)	Ber. 291.4 Gef. 295	Ber. 4.80 22.00 Gef. 4.31 22.12
f	8	18-Cyan- 2.11-dithia[12]metacyclophan	24	84° (C ₂ H ₅ OH)	Ber. 305.5 Gef. 305	Ber. 4.58 20.99 Gef. 4.61 21.14
g	9	19-Cyan- 2.12-dithia[13]metacyclophan	12.5	68° (CH ₃) ₂ CO	Ber. 319.5 Gef. 323	Ber. 4.38 20.06 Gef. 4.36 20.16
h	10	20-Cyan- 2.12-dithia[14]metacyclophan	3	46° (C ₂ H ₅ OH)	Ber. 333.5 Gef. 329	Ber. 4.19 19.22 Gef. 4.26 18.94