

Sterische Wechselwirkungen im Innern cyclischer Verbindungen, XXII<sup>1)</sup>

## NO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>R, SO<sub>2</sub>R, SCH<sub>3</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> als intraanulare Substituenten

Fritz Vögtle\*, Joachim Grütze, Richard Nätscher, Wolfgang Wieder,  
Edwin Weber und Ralph Grün

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,  
D-8700 Würzburg, Am Hubland

Eingegangen am 29. Oktober 1974

Durch dynamische <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie wird die Raumbeanspruchung der folgenden, in neuen Ringverbindungen aromatisch gebundenen Gruppen miteinander und mit früher untersuchten Substituenten verglichen: NO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, SCH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Der „Gesamt-Raumbedarf“ der intraanularen Nitrogruppe wird etwas kleiner als der von Methyl gefunden. Der Platzbedarf der Methylesterfunktion ist beträchtlich größer. Der Methylthioest ist voluminöser als die OCH<sub>3</sub>-Gruppe, aber deutlich kleiner als SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>. Isochronie-Effekte verhindern entsprechende Messungen für die unsubstituierte Phenylgruppe. Sterische Einflüsse durch intraanulare Substituenten bestimmen auch die statische und dynamische Stereochemie neuer [2.2]- und [3.3]Phane mit diesen intraanularen Substituenten.

### Steric Interactions of Inner Atoms in Cyclic Compounds, XXII<sup>1)</sup> NO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>R, SO<sub>2</sub>R, SCH<sub>3</sub> and C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> as Intraanular Substituents

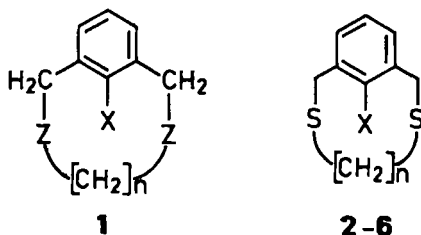
Dynamic <sup>1</sup>H-n.m.r. spectroscopy permits the comparison of the steric requirements of several substituents in new ring compounds, e. g. the NO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, SCH<sub>3</sub>, and C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> groups. The “overall spatial requirement” of NO<sub>2</sub> is found to be slightly smaller than that of the CH<sub>3</sub> group. CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> and SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> are bulkier than NO<sub>2</sub> and SCH<sub>3</sub>, the latter exceeding OCH<sub>3</sub> as well. Isochrony effects prevent analogous measurements for the phenyl group. Steric factors also control the static and dynamic stereochemistry of new intraanularly substituted [2.2]- and [3.3]Phanes.

Intraanular substituierte medio- und makrocyclische Phane des Typs 1 sind geeignete Modellverbindungen zur gezielten und systematischen Untersuchung sterisch gehinderter Ringtopomerisierungen<sup>2)</sup>. Da die sterischen Wechselwirkungen (non bonded interactions) durch Kollision der ins Ringinnere ragenden Substituenten X mit einzelnen Brücken-Wasserstoffatomen zustandekommen, sind zunächst die Brückengliederzahl und schließlich – bei gleichem n – die Aktivierungsparameter des intramolekularen dynamischen Vorgangs ein relatives Maß für die räumliche Ausdehnung des Substituenten X. Während die bisher untersuchten Reste X (H, F, Cl, Br, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, CN)<sup>2)</sup> mit Ausnahme von OCH<sub>3</sub>

<sup>1)</sup> XXI. Mitteil.: F. Vögtle und H. Risler, *Angew. Chem.* **84**, 770 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 727 (1972).

<sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> F. Vögtle, P. Neumann und M. Zuber, *Chem. Ber.* **105**, 2955 (1972). – <sup>2b)</sup> *Tetrahedron* **26**, 5299 (1970); F. Vögtle und L. Schunder, *Chem. Ber.* **102**, 2677 (1969), dort weitere Literaturhinweise.

Rotationssymmetrie zur  $C_{Ar_{71}}-X$ -Achse aufweisen, berichten wir in dieser Arbeit über sterische Effekte der von der Kugelform stark abweichenden, mesomeriefähigen Substituenten  $NO_2$ ,  $CO_2CH_3$ ,  $SO_2CH_3$ ,  $SCH_3$  und  $C_6H_5$ .



X \ n	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$NO_2$	2b	2c	2d	2e	2f	2g	2h	2i			
$CO_2CH_3$				3e	3g	3h	3i	3k	3l		
$SCH_3$		4c	4e	4g	4h	4i					
$SO_2CH_3$		5c	5e	5g	5i	5k	5l				
$C_6H_5$		6c	6d	6e	6f	6g	6i				

Einige der genannten Substituenten sind – mit anderer Zielsetzung – in das Innere von Ringsystemen eingeführt worden: Die intraannulare  $NO_2$ -Gruppe<sup>3)</sup> spielt bei der gezielten Catenan-Synthese eine wichtige Rolle<sup>4)</sup>.  $CO_2R$  diente – in Parabenzenophanen – zur Blockierung der Rotation des Paraphenylenrings und als funktionelle Gruppe zur Enantiomerentrennung<sup>5)</sup>. Der Einbau von ins Ringinnere ragenden Phenylresten gelang bisher nur durch Anheften an das Stickstoffatom des Pyrrols in Pyrrolophanen<sup>6)</sup>.

## Darstellung der Cyclen

Die neuen Cyclen 2–6 wurden durch Umsetzung der entsprechend substituierten 2,6-Bis(brommethyl)benzole 8 mit 1,ω-Alkandithiolen nach der Verdünnungsmethode<sup>7)</sup> synthetisiert. Ausbeuten und physikalische Daten sind in Tab. 3 im experimentellen Teil zusammengestellt. In einigen Fällen fielen trotz hoher Verdünnung Dimere an (9–12). Für  $X = NO_2$  und  $n = 3$  kann je nach Verdünnungsgrad bevorzugt das Monomere 2b oder das Dimere 9b gezielt synthetisiert werden.

Die bisher nicht bekannten substituierten 2,6-Bis(brommethyl)benzole 8 wurden durch Bromierung der Xylole 7 mit *N*-Bromsuccinimid dargestellt. Die Darstellung des Dibromids 13 gelang auf diese Weise nicht. Es war jedoch auf einem Umweg erhältlich: Bei der Verseifung von 8 ( $X = CO_2CH_3$ ) mit Schwefelsäure erhielt man zunächst nur das  $\gamma$ -Lacton 14, leicht zu erkennen durch die beiden Singulets der  $CH_2$ -Protonen im  $^1H$ -NMR-Spektrum. Der Lactonring kann mit Bromwasserstoffsäure nicht zu 13 gespalten werden.

<sup>3)</sup> 9-Nitro-[2.2](2,7)naphthalinophan: R. W. Griffin jr. und N. Orr, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4567.

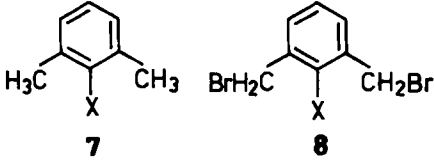
<sup>4)</sup> G. Schill, *Catenanes, Rotaxanes and Knots*, Academic Press, New York 1971.

<sup>5)</sup> A. Lüttringhaus und H. Gralheer, *Liebigs Ann. Chem.* **550**, 67 (1942); **557**, 112 (1947); M. Nakazaki, K. Yamamoto und S. Okamoto, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4597; Übersicht über weitere Arbeiten: F. Vögtle und P. Neumann, *Top. Curr. Chem.* **48**, 67 (1974).

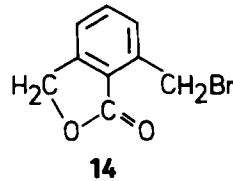
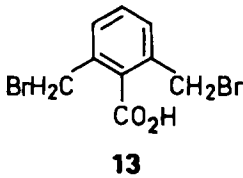
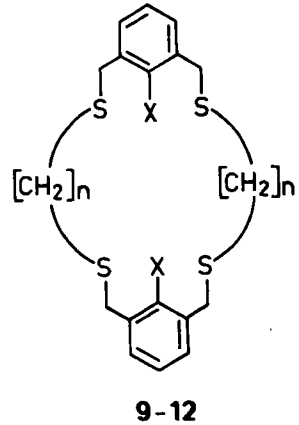
<sup>6)</sup> H. Nozaki, T. Koyama und T. Mori, *Tetrahedron* **25**, 5357 (1969).

<sup>7)</sup> F. Vögtle, *Chemiker-Ztg.* **96**, 396 (1972).

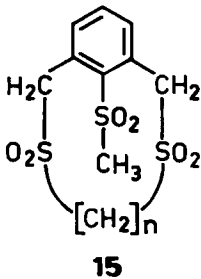
Wird jedoch die konzentriert schwefelsaure Lösung des Esters **8** ( $X = \text{CO}_2\text{CH}_3$ ) mit wasserhaltigem  $\text{CCl}_4$  hydrolysiert, so fällt **13** in 20proz. Ausbeute an. Beim Erwärmen oder bei längerem Stehenlassen spaltet **13** unter Rückbildung des Lactons HBr ab.



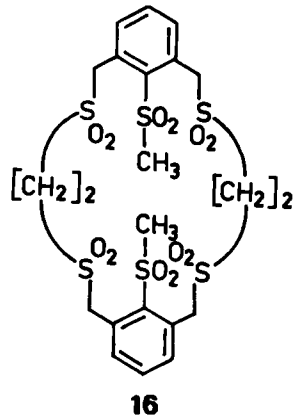
X \ n	2	3	6
$\text{NO}_2$	<b>9a</b>	<b>9b</b>	
$\text{SCH}_3$	<b>10a</b>		
$\text{SO}_2\text{CH}_3$			<b>11e</b>
$\text{C}_6\text{H}_5$	<b>12a</b>	<b>12b</b>	



Im experimentellen Teil sind auch die physikalischen Daten einiger Trisulfone (**15**) und eines Hexasulfons (**16**) aufgenommen, die zur zusätzlichen Charakterisierung und Struktur-sicherung dargestellt wurden.



	n
c	4
e	6
g	8
i	10
k	11
l	12



## Protonenresonanz-Ergebnisse

### a. NO<sub>2</sub> als intraannularer Substituent

Während für die Benzylresonanzen der Cyclen **2** mit niedriger Ringgliederzahl ( $n = 3 - 7$ ) jeweils ein AB-System beobachtet wird, das bis 200°C nicht zur Koaleszenz gebracht werden kann, zeigt **2g** ( $n = 8$ ) bei 35°C ein stark verbreitertes CH<sub>2</sub>-Signal. Die Koaleszenzmethode erlaubt eine Abschätzung der Freien Aktivierungsenthalpie:  $T_c = 27^\circ\text{C}$ ,  $\Delta\nu = 21.9\text{ Hz}$ ,  $J_{AB} = 14\text{ Hz}$ ,  $\Delta G_c^\ddagger = 15.2\text{ kcal/mol}$ . Beim Übergang zu höheren Ringgliederzahlen erhält man erwartungsgemäß Singulettabsorptionen für die Benzylprotonen, die beim Abkühlen bis  $-100^\circ\text{C}$  nicht aufspalten.

### b. Methoxycarbonyl als intraannulare Gruppe

Im System **3** findet man bei Ringweiten  $n = 6, 8 - 10$  AB-Systeme für die Benzylprotonen. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **3i** ( $n = 10$ ) ist temperaturabhängig:  $T_c = 195^\circ\text{C}$ ,  $\Delta\nu = 21\text{ Hz}$ ,  $J_{AB} = 15\text{ Hz}$ ,  $\Delta G_c^\ddagger = 23.6\text{ kcal/mol}$ . Für  $n = 12$  erhält man bei Raumtemperatur eine Singulettabsorption für die benzyllischen CH<sub>2</sub>-Gruppen.

### c. SCH<sub>3</sub> und SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> als intraannulare Gruppen

Der Methylthio-Substituent interessiert besonders im Vergleich mit der Methylsulfinyl- und Methylsulfonyl-, aber auch mit der früher<sup>2b)</sup> untersuchten Methoxygruppe.

Koaleszenz des Benzyl-AB-Systems findet man für SCH<sub>3</sub> erst bei  $n = 10$ ; hier weist das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur Verbreiterungen auf:  $T_c = 85^\circ\text{C}$ ,  $\Delta\nu = 63\text{ Hz}$ ,  $J_{AB} = 14\text{ Hz}$ ,  $\Delta G_c^\ddagger = 17.4\text{ kcal/mol}$ .

Dagegen ist für SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> das AB-System der Benzylprotonen bei einer Ringweite entsprechend  $n = 11$  noch bis 200°C erhalten. Man beobachtet erst bei  $n = 12$  Koaleszenz:  $T_c = 80^\circ\text{C}$ ,  $\Delta\nu = 93.5\text{ Hz}$ ,  $J_{AB} = 14\text{ Hz}$ ,  $\Delta G_c^\ddagger = 16.9\text{ kcal/mol}$ .

### d. Phenyl als intraannulare Gruppe

Während für die Cyclen **6** im Falle  $n = 4$  noch ein AB-System für die diastereotopen Benzylprotonen beobachtet wird, erhält man für alle übrigen dargestellten Phane **6** ( $n = 5 - 8, 10, 12$ ) lediglich  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-Singulett. Ein temperaturabhängiges <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wurde nicht gefunden. Hier liegt offenbar Isochronie<sup>8)</sup> vor; auch durch Lösungs-mittelvariation und Verschiebungsreagentien war die nach Modellbetrachtungen zu fordernde Aufspaltung des  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-Singulett nicht zu erreichen. Eine Raumbedarfsabschätzung der Phenylgruppe war daher auf diesem Wege nicht möglich.

## Vergleich der Raumbeanspruchung der verschiedenen Gruppen<sup>2)</sup>

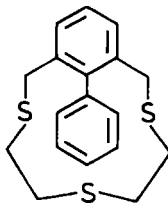
Innerhalb des hier untersuchten Metabenzonophan-Systems **1** ( $Z = S$ ) führt die Nitrobenso wie die Methylgruppe bei  $n = 8$  zu einer sterischen Hinderung der Ringtopomeri-

<sup>8)</sup> Vgl. A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, S. 480, Clarendon Press, Oxford 1961; M. van Gorkom und G. E. Hall, *Quart. Rev.* **22**, 14 (1968); G. P. Schiemenz und H. Rast, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1697.

sierung. Der Gesamtraumbedarf der  $\text{NO}_2$ -Gruppe<sup>9)</sup> erweist sich bei einem Vergleich der für  $n = 8$  erhaltenen  $\Delta G^\ddagger$ -Werte als etwas kleiner als der eines Methylrests. Dabei muß berücksichtigt werden, daß die  $\text{NO}_2$ -Gruppe im 2,6-Dimethylen-nitrobenzol-System aus sterischen Gründen nicht koplanar zur Benzolringebene orientiert ist<sup>10)</sup>.

Der verglichen mit  $\text{OCH}_3$  größere Raumbedarf der  $\text{SCH}_3$ -Gruppe, der sich in der zur Aufhebung der sterischen Hinderung notwendigen größeren Ringgliederzahl für  $\text{SCH}_3$  ausdrückt, entspricht der Erwartung und steht im Einklang mit Kalottenmodell-Betrachtungen. Es spricht für die allgemeine Anwendbarkeit dieser Methode des Raumbedarfsvergleichs auch bei größeren Ringgliederzahlen, daß sich in Übereinstimmung mit Modellen die  $\text{SO}_2\text{CH}_3$ -Gruppe als voluminöser als  $\text{SCH}_3$  herausstellt. Bemerkenswert ist außerdem, daß  $\text{SO}_2\text{CH}_3$  etwas größer als  $\text{CO}_2\text{CH}_3$  gefunden wird.

Bei der Phenylgruppe führt die Methode wegen der angeführten Isochronie zu keinem Ergebnis. Daß aber auch in diesem System Verschiebungsdifferenzen zwischen den diastereotopen Benzylprotonen durchaus auftreten können, dafür spricht auch, daß bei Einführung von Heteroatomen in die Brücke, wie in 17<sup>11)</sup>, das AB-System der Benzylprotonen – wenn auch mit geringer Verschiebungsdifferenz ( $\Delta\nu = 7.4$  Hz) – wieder erscheint.



17

### Intraanular substituierte zweikernige Metabenzonophane

Sterische Wechselwirkungen spielen auch in zweikernigen Metabenzonophanen der Typen 18 – 22 eine entscheidende Rolle bei der Stabilisierung bestimmter Konformationen.

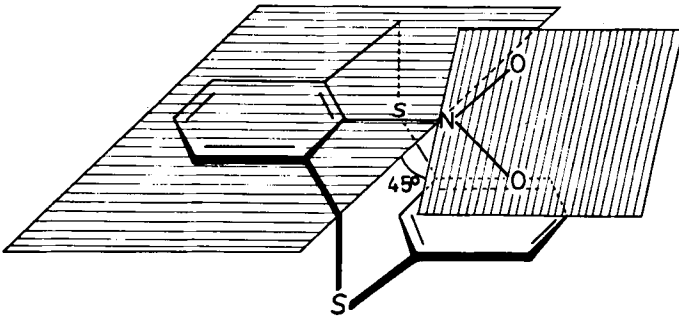
#### [2.2]Metabenzonophane

Bei kleiner Ringweite, wie in den zehngliedrigen heterocyclischen [2.2]Metabenzonophanen 18 und 21, konnten wir bisher unabhängig von der Art des intraanularen Substituenten X grundsätzlich eine totale Fixierung der *anti*-Konformation feststellen. Als entscheidender Hinweis dienen die  $^1\text{H-NMR}$ -Absorptionen des intraanularen Protons  $\text{H}_i$  bei charakteristisch hoher Feldstärke, die in Tab. 4 zusammengestellt sind.

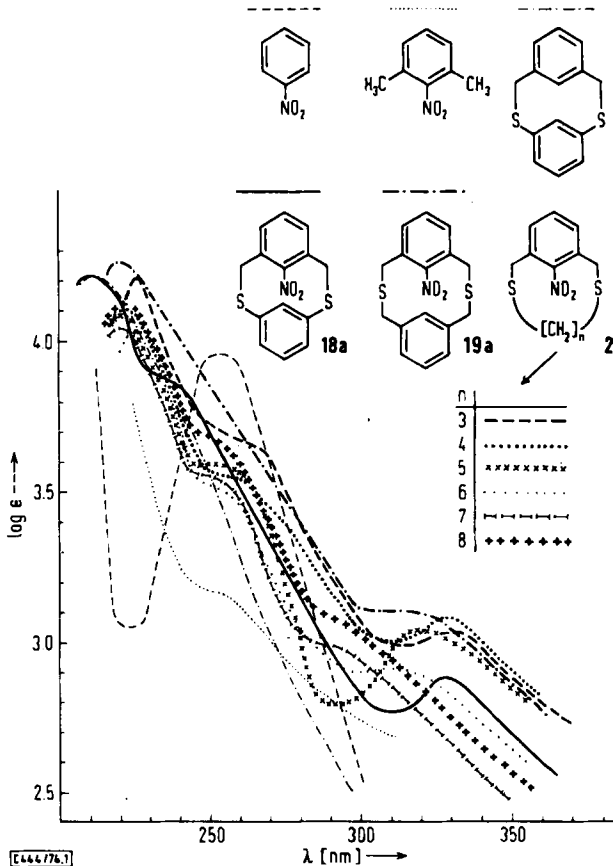
<sup>9)</sup> Frühere Arbeiten über sterische Effekte der Nitrogruppe: <sup>9a)</sup> M. S. Newman (Hrsg.), *Steric Effects in Organic Chemistry*, Wiley & Sons, New York 1956. – <sup>9b)</sup> H. Feuer (Hrsg.), *The Chemistry of the nitro and nitroso groups*, Wiley & Sons, New York 1969. – <sup>9c)</sup> J. N. Murrell, *Elektronenspektren organischer Moleküle*, S. 214, BI-Hochschultaschenbücher-Verlag, Mannheim 1967.

<sup>10)</sup> S. Nagakura, *Pure Appl. Chem.* 7, 79 (1963); K. Sekigawa, *Tetrahedron* 26, 5395 (1970); J. C. Arnold, G. J. Gleicher und J. D. Unruh, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 787 (1974), dort weitere Literaturhinweise.

<sup>11)</sup> Schmp. 157 – 159 °C; F. Vögtle und E. Weber, unveröffentlicht.

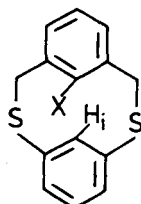
**18a**

Das UV-Spektrum des gelben [2.2]Phans **18a** zeigt gegenüber den zum Vergleich in Abb. 1 mit aufgenommenen nitro-substituierten  $[n+4]$ Phanen eine charakteristische langwellige Bande bei 320–340 nm, die weder bei Nitrobenzol noch bei 2,6-Dimethyl-

Abb. 1. UV-Spektren der Phane **2**, **18a** und **19a** (in Dioxan)

nitrobenzol in vergleichbarer Intensität vorhanden ist<sup>9b,c)</sup>. Bemerkenswert ist, daß sich eine längerwellige Bande auch beim Übergang von größeren Ringen (Schulter bei 290 bis 300 nm) zu kleineren Ringen in den aliphatisch überbrückten Cyclen **2** herausbildet, was auch in ihrer zunehmenden Gelbfärbung zum Ausdruck kommt. Dies deutet darauf hin, daß der zweite aromatische Ring in der vorliegenden *anti*-Konformation von **18a** nicht allein für diese Vorbande verantwortlich ist, sondern daß mit abnehmender Ringgliederzahl auch eine zunehmende Wechselwirkung zwischen Nitrogruppe und dem räumlich nahekommenen Sulfid Schwefel angenommen werden muß<sup>12)</sup>.

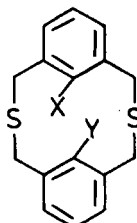
Die Verbindungen **18** entstehen – mit Ausnahme von **18k**, das wohl wegen zu starker sterischer Hinderung nicht erhalten wird – in annehmbaren Ausbeuten<sup>13)</sup> (Tab. 3) bei der Umsetzung der Bromide **8** mit 1,3-Dimercaptobenzol. Die Carbonsäuren **18b** und **c** werden durch Hydrolyse des Esters **18d** erhalten. Die Darstellung der Di- bzw. Trisulfone **21** und **22** erfolgte durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Oxidation der entsprechenden Sulfide.

**18**

	X
<b>18a</b>	NO <sub>2</sub>
<b>b</b>	CO <sub>2</sub> H
<b>c</b>	CO <sub>2</sub> D
<b>d</b>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
<b>e</b>	CO <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<b>f</b>	CO <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
<b>g</b>	CO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>h</b>	SCH <sub>3</sub>
<b>i</b>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
<b>k</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

### [3.3]Metabenzophane

Die versuchte Synthese der sterisch besonders kritischen [3.3]Metabenzophane **19g** und **19l** gelang bezeichnenderweise nicht; statt dessen werden schwerlösliche „Dimere“ bzw. polykondensierte Produkte nachgewiesen.

**19**

	X	Y
<b>19a</b>	NO <sub>2</sub>	H
<b>b</b>	CO <sub>2</sub> H	H
<b>c</b>	CO <sub>2</sub> D	H
<b>d</b>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H
<b>e</b>	CO <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
<b>f</b>	CO <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H
<b>g</b>	CO <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
<b>h</b>	SCH <sub>3</sub>	H
<b>i</b>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H
<b>k</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
<b>l</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

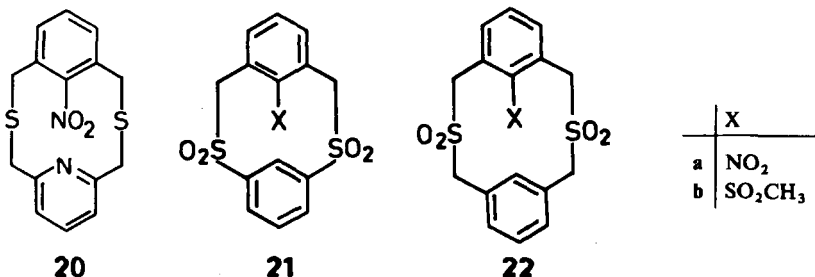
<sup>12)</sup> Die Röntgenkristallstruktur-Untersuchung von **18a** hatte das interessante Ergebnis, daß die Nitrogruppe weder parallel noch senkrecht zu den Benzolringebenen orientiert ist, sondern – als Kompromiß zwischen den sterischen Zwängen – um einen Winkel von 45° aus der Ebene herausgedreht ist. Wir danken Herrn Prof. W. Nowacki, Bern, sehr für die Mitteilung dieses Ergebnisses vor der Veröffentlichung.

<sup>13)</sup> Den unsubstituierten Stammkörper, das 1,10-Dithia[2.2]metabenzophan **18** (X = H) haben wir inzwischen nach dem Verdünnungsprinzip in 96–98proz. Ausbeute erhalten. F. Vögtle und U. Wolz, Chem. Exp. Didakt. 1, 15 (1975).

Bei den übrigen aus **8** und 1,3-Bis(mercaptomethyl)benzol bzw. 2,6-Bis(mercaptomethyl)pyridin synthetisierten Verbindungen **19** und **20** ist die früher<sup>2b)</sup> aufgeworfene Frage nach *syn*- bzw. *anti*-Konformeren bzw. -Gleichgewichten von Interesse. Auf Grund der Protonenresonanz nehmen wir an, daß diejenigen Cyclen **19**, in denen  $Y = H_1$  ist, in Lösung prinzipiell einer Ringtopomerisierung unterliegen können, in deren Verlauf  $H_1$  durch das Zwölfringinnere tritt<sup>2b)</sup>. Diese dynamische *syn-anti*-Isomerisierung führt zu einer chemischen Verschiebung von  $H_1$ , die zwischen der für die *syn*- und *anti*-Konformation charakteristischen liegt.  $H_1$ -Absorptionen, die bei tieferer Feldstärke als die übrigen Aromatenprotonen oder annähernd in deren Bereich auftreten (**19a**, e, f, vgl. Tab. 4) deuten auf ein stark in Richtung der *syn*-Form verschobenes *syn-anti*-Gleichgewicht hin. Dagegen führt die diamagnetische Anisotropie des in der *anti*-Konformation dem intraanularen Proton gegenüberliegenden Benzolkerns zu einer Verschiebung der  $H_1$ -Absorption nach höherer Feldstärke [**19i**:  $\delta(H_1) = 6.16$  ppm].

Die Beispiele zeigen, wie stark die Gleichgewichtslage in [3.3]Phanen durch (sterische und elektronische) Faktoren der intraanularen Substituenten beeinflußt werden kann. Damit wird auf dem Umweg über eine Ringtopomerisierung eine – geplante – systematische Untersuchung an diesem günstigen Modellsystem **19** ( $Y = H$ ) möglich, mit dem Ziel, sterische, elektronische und Lösungsmittelleffekte zu charakterisieren und zu trennen.

Die entsprechende Untersuchung von **20** ist wegen des Fehlens von  $H_1$  nicht möglich; die Sulfone **21** und **22** sind für  $^1H$ -NMR-Untersuchungen zu schwer löslich.



Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit, Frau U. Wolz und Frau L. Betz für experimentelle Mitarbeit. Für massenspektrometrische Untersuchungen sind wir Herrn Dipl.-Chem. N. Pelz dankbar.

## Experimenteller Teil

### Substituierte 2,6-Bis(brommethyl)benzole

a) 2,6-Bis(brommethyl)nitrobenzol (**8**,  $X = NO_2$ ): In einer Lösung von 75.5 g (0.50 mol) 2,6-Dimethylnitrobenzol (**7**,  $X = NO_2$ ) in 1 Liter  $CCl_4$  werden 186 g (1.04 mol) *N*-Bromsuccinimid (NBS) unter kräftigem Rühren aufgeschlämmt. Nach Zugabe einer Spatelspitze Radikalstarter (Azodiisobutyronitril) wird unter Belichten mit einer 250-Watt-Glühlampe 16 h unter Rückfluß erhitzt. Vom entstandenen Succinimid wird heiß abfiltriert und der Niederschlag 2 mal mit je 50 ml  $CCl_4$  nachgewaschen. Aus dem Filtrat kristallisiert beim Kühlen rohes **8** ( $X = NO_2$ ) neben etwas



Succinimid aus. Einengen des Filtrats liefert nur noch wenig, stark verunreinigte Substanz. Gesamtausb. 34.0 g (22%). Nach Umkristallisation aus Methanol, dann Chloroform: farbl. Nadeln mit Schmp. 125–128°C (Zers.).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.60 (s, H<sub>aromat.</sub>), 4.60 (s, CH<sub>2</sub>Br).

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (309.0) Ber. Br 51.80 N 4.53

Gef. Br 52.01 N 4.53 Mol.-Masse 309 (massenspektrometr.).

b) 2,6-Bis(brommethyl)methylthiobenzol (8, X = SCH<sub>3</sub>): Man löst 7.60 g (50 mmol) 2,6-Dimethylmethylthiobenzol (7, X = SCH<sub>3</sub>)<sup>14)</sup> in 100 ml absol. Tetrachlorkohlenstoff und fügt 19.6 g (110 mmol) getrocknetes, pulverisiertes NBS zu. Nach Zugabe von 0.10 g Dibenzoylperoxid als Radikalstarter erhitzt man die magnetisch gerührte Mischung bei gleichzeitiger Belichtung (300-Watt-Glühlampe) unter Rückfluß. Während der Reaktion gibt man noch einige Male Radikalstarter zu. Man filtriert die rotgefärbte Lösung heiß und wäscht mit 50 ml Chloroform nach. Das Filtrat wird einmal mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und zweimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. weitgehend abgezogen. Zum Rückstand gibt man Methanol; die bei langsamem Abkühlen ausgefallenen feinen Nadeln werden abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet (bei langem Trocknen Verluste durch Sublimation). Schmp. 92–94°C (aus CCl<sub>4</sub>/Methanol). Ausb. 7.45 g (48%).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.56 (s, SCH<sub>3</sub>), 4.79 (s, CH<sub>2</sub>Br).

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>2</sub>S (310.1) Ber. Br 51.54 S 10.34

Gef. Br 51.62 S 10.31 Mol.-Masse 310 (massenspektrometr.).

c) 2,6-Bis(brommethyl)methylsulfonylbenzol (8, X = SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>): Man löst 9.20 g (50 mmol) 2,6-Dimethylmethylsulfonylbenzol (7, X = SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sup>15)</sup> in 150 ml absol. Tetrachlorkohlenstoff und fügt 19.6 g (110 mmol) getrocknetes und pulverisiertes NBS zu. Nach Zugabe von 100 mg Dibenzoylperoxid als Radikalstarter erhitzt man unter Belichtung (300-Watt-Glühlampe), Rühren und Rückfluß. Während der Reaktion (5 h) gibt man noch mehrere Male Radikalstarter zu. Man filtriert heiß und wäscht mit 75 ml heißem Chloroform nach, um die Dibromverbindung vollständig aus dem Succinimid zu entfernen und sie im Filtrat in Lösung zu halten. Letzteres wird einmal mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und zweimal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abgezogen, bis Kristallisation einsetzt. Schmp. 168–172°C (aus CCl<sub>4</sub>); Ausb. 7.70 g (45%).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.57 (s, SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5.33 (s, CH<sub>2</sub>Br).

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (342.1) Ber. Br 46.72 S 9.37

Gef. Br 46.72 S 9.40 Mol.-Masse 342 (massenspektrometr.).

d) 2,6-Bis(brommethyl)benzoesäureester (8, X = CO<sub>2</sub>R)

α) Allgemeines Verfahren zur Darstellung der 2,6-Dimethylbenzoesäureester (7, X = CO<sub>2</sub>R): 2,6-Dimethylbenzoylchlorid wird zweckmäßig über die Reaktionsfolge 2,6-Dimethylanilin → 2,6-Dimethylbrombenzol → 2,6-Dimethylbenzoesäure dargestellt<sup>16)</sup>.

Der Mischung von 200 mmol des dem gewünschten Ester entsprechenden Alkohols und 300 mmol Pyridin läßt man unter Rühren 150 mmol 2,6-Dimethylbenzoylchlorid so zutropfen, daß die Reaktionstemp. nicht über 70°C ansteigt<sup>17)</sup>. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 2 h, wobei ein Niederschlag anfällt. Man läßt über Nacht stehen, gießt dann in 300 ml Wasser und

<sup>14)</sup> V. Balia und M. Uma, *Tetrahedron* **19**, 455 (1963).

<sup>15)</sup> J. Bolssens, J. A. C. Th. Brouwers, J. H. Choufoer, A. Kats, P. E. Verkade und B. M. Wepster, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **73**, 819 (1954).

<sup>16)</sup> Entsprechende Umsetzungen in der Äthylesterreihe: R. Riemschneider und B. Diedrich, *Liebigs Ann. Chem.* **646**, 18 (1961).

<sup>17)</sup> Vgl. S. G. Cohen und A. Schneider, *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 3382 (1941); J. F. Norris und G. W. Rigby, ebenda **54**, 2088 (1932).

extrahiert dreimal mit je 150 ml Äther. Die vereinigten organischen Phasen werden mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und dann mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Nach dem Trocknen wird das Lösungsmittel abgezogen. Der Methyl-, Isopropyl- und der *tert*-Butylester werden destilliert, der Phenylester fällt in fester Form an. Ausbeuten und physikalische Daten s. Tab. 1. Die Charakterisierung erfolgte durch Protonenresonanz und Überführung in die Bis(brommethyl)-Verbindungen. Der Methylester ist von *Cachia* et al.<sup>19)</sup> durch Umsetzung der 2,6-Dimethylbenzoesäure mit Dimethylsulfat erhalten worden.

Tab. 1. Ausbeuten und physikalische Daten der dargestellten Ester 7 ( $\text{X} = \text{CO}_2\text{R}$ )

X in 7	% Ausb.	Sdp./15 Torr [°C]	$n_D^{21}$	$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CO}_2\text{R}$ -Protonen) $\delta$ [ppm]
$\text{CO}_2\text{CH}_3$	88	106–108	1.5066	3.86
$\text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	59	116–118	1.4875	1.35 (d, $J = 6$ Hz) 5.30 (sept, $J = 6$ Hz)
$\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	45	117–119	1.4906	1.61
$\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$	60	(Schmp. 45–47)	–	7.26

$\beta$ ) *Allgemeines Verfahren zur Darstellung der 2,6-Bis(brommethyl)benzoesäureester (8,  $\text{X} = \text{CO}_2\text{R}$ ):* In 250 ml  $\text{CCl}_4$  werden unter starkem Rühren 100 mmol 7 ( $\text{X} = \text{CO}_2\text{R}$ ) gelöst und nach Zugabe von 205 mmol *N*-Bromsuccinimid mit einer 300-Watt-Glühlampe belichtet, deren Wärmeabstrahlung die Mischung zum Sieden erhitzt. Als Radikalstarter wird ein Gemisch aus Dibenzoylperoxid und Azodiisobutyronitril verwendet. Nach 1–2 h ist die Reaktion beendet; man saugt das oben schwimmende Succinimid ab und engt das Filtrat ein. Die sich abscheidenden Kristalle werden aus Methanol/Methylenchlorid (4 : 1) umkristallisiert. Ausbeuten, physikalische Daten und Analysenwerte s. Tab. 2.

Tab. 2. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Analysenwerte der dargestellten 2,6-Bis(brommethyl)-Verbindungen 8, 13 und von 14

X in 8	% Ausb.	Schmp. [°C]	Mol.-Masse (osmometr. in $\text{CHCl}_3$ )	Summenformel (Mol.-Masse)	Bromanalyse
$\text{CO}_2\text{CH}_3$	71	74–76	325	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_2$ (322.0)	Ber. 49.78 Gef. 49.77
$\text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	73	96–99	352	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}_2$ (350.0)	Ber. 45.66 Gef. 45.93
$\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	60	103–105	369	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_2$ (364.1)	Ber. 43.90 Gef. 44.20
$\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$	59	113–115	389	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_2$ (384.0)	Ber. 41.60 Gef. 41.86
13	20	120 (Zers.)	314	$\text{C}_9\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_2$ (308.0)	Ber. 51.89 Gef. 52.31
14	50	140	225	$\text{C}_9\text{H}_7\text{BrO}_2$ (227.1)	Ber. 35.19 Gef. 35.23

<sup>19)</sup> *M. Cachia* und *H. Wahl*, C. R. Acad. Sci. **245**, 1249 (1957).

## e) Darstellung der 2,6-Bis(brommethyl)benzoesäure (13)

α) Reaktion von **8** ( $X = \text{CO}_2\text{CH}_3$ ) mit konz. Schwefelsäure/Eis/Wasser<sup>19)</sup>: 6.45 g (20 mmol) **8** ( $X = \text{CO}_2\text{CH}_3$ ) werden unter leichtem Erwärmen in 25 ml konz. Schwefelsäure gelöst und in Eiswasser gegossen. Der sofort ausfallende farblose Niederschlag von **14** wird abgesaugt und aus Aceton umkristallisiert. Daten s. Tab. 2.

β) Umsetzung mit konz. Schwefelsäure und  $\text{CCl}_4$ : Man gießt die Lösung von 3.20 g (10 mmol) **8** ( $X = \text{CO}_2\text{CH}_3$ ) in 10 ml konz. Schwefelsäure in 300 ml  $\text{CCl}_4$ . Nach Zugabe einiger Tropfen Wasser (die auftretenden weißen Schlieren müssen sofort wieder verschwinden) rührt man das Gemisch 0.5 h lang, trennt die beiden Phasen und behandelt die schwefelsaure Lösung noch zweimal wie beschrieben mit  $\text{CCl}_4$ . Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet und das  $\text{CCl}_4$  abgezogen; zurück bleiben farblose Kristalle von **13**, die aus Chloroform umkristallisiert werden. Ausbeuten und Analysenwerte s. Tab. 2.

γ) 2,6-Bis(brommethyl)biphenyl (**8**,  $X = \text{C}_6\text{H}_5$ ): Die im folgenden angegebene Synthese des 2,6-Dimethylbiphenyls<sup>20)</sup>, dessen Darstellung bisher nur ungenau und nicht im präparativen Maßstab beschrieben ist, eignet sich für größere Ansätze am besten.

2,6-Dimethyl-1-phenylcyclohexanol: Zu 195 ml (250 mmol) 51proz. Phenyllithiumlösung werden unter Rühren innerhalb von 2 h 25.2 g (200 mmol) 2,6-Dimethylcyclohexanon in 100 ml Äther getropft. Nach beendeter Zugabe wird die hellgelbe Lösung noch 2 h unter Rückfluß erhitzt. Überschüssiges Phenyllithium wird durch vorsichtige Zugabe von Wasser hydrolysiert. Das ausgefallene Lithiumhydroxid wird durch halbkonz. Salzsäure wieder gelöst. Übliche Aufarbeitung führt zu einem gelb-braunen Rohprodukt, das bei 134–135°C/15 Torr<sup>21)</sup> destilliert. Ausb. 32 g (78%). <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.44$  (m,  $\text{H}_{\text{aromat.}}$ ), 1.70 (m,  $\text{CH}_2$ ), 0.71 (d,  $J = 1.9$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).

2,6-Dimethyl-1-phenyl-1-cyclohexen: 35.0 g (172 mmol) 1-Phenyl-2,6-dimethylcyclohexanon werden mit 3.5 ml 85proz. Phosphorsäure versetzt und das entstehende Wasser bei 150°C Badtemp. abdestilliert. Nach 1.5 h wird das Produkt destilliert: farbloses, viskoses Öl (22.2 g = 70%) mit Sdp. 123°C/15 Torr<sup>21)</sup>.

2,6-Dimethylbiphenyl (**7**,  $X = \text{C}_6\text{H}_5$ ): 28.0 g (150 mmol) 2,6-Dimethyl-1-phenyl-1-cyclohexen werden auf 250°C erwärmt und 2 Spatelspitzen 10proz. Palladium/Aktivkohle zugegeben. Die lebhafte  $\text{H}_2$ -Entwicklung, durch Temperaturerhöhung auf 300°C noch verstärkt, klingt nach 2.5 h ab; eine weitere Spatelspitze Katalysator bewirkt erneute Gasentwicklung, die nach 0.5 h beendet ist. Das Produkt destilliert ohne Vorlauf bei 128°C/14 Torr<sup>20)</sup>. Ausb. 22.0 g (81%),  $n_D^{20} = 1.5740$ .

<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.25$  (m,  $\text{H}_{\text{aromat.}}$ ), 2.28 (s,  $\text{CH}_3$ ).

2,6-Bis(brommethyl)biphenyl (**8**,  $X = \text{C}_6\text{H}_5$ ): Zur siedenden Mischung aus 3.20 g (17.5 mmol) 2,6-Dimethylbiphenyl (**7**,  $X = \text{C}_6\text{H}_5$ ) und 5.70 g (35.0 mmol) *N*-Bromsuccinimid in 60 ml absol.  $\text{CCl}_4$  werden 2 Spatelspitzen Azodiisobutyronitril (oder Dibenzoylperoxid) gegeben. Nach 4 h wird von Succinimid abfiltriert und i. Vak. eingedampft. Das verbleibende viskose Öl erstarrt nach kurzer Zeit: 1.95 g (34%) farblose Nadeln mit Schmp. 116–117°C (Methanol).

<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.50$  (m,  $\text{H}_{\text{aromat.}}$ ), 4.22 (s,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Br}_2$  (340.0) Ber. Br 46.99 Gef. Br 47.23

Mol.-Masse 345 (osmometr. in  $\text{CHCl}_3$ )

340 (massenspektrometr.)

<sup>19)</sup> In Anlehnung an das Verfahren von M. S. Newman, J. Amer. Chem. Soc. 63, 2431 (1941).

<sup>20)</sup> E. A. Johnson, J. Chem. Soc. 1957, 4155. Vgl. auch P. Jacobson, Liebigs Ann. Chem. 427, 142 (1922); P. J. Grisdale, J. L. R. Williams, M. E. Glogowski und B. E. Babb, J. Org. Chem. 36, 544 (1971).

<sup>21)</sup> R. B. Carlin und H. P. Landerl, J. Amer. Chem. Soc. 75, 3969 (1953).

*2,6-Bis(mercaptomethyl)biphenyl*: 4.56 g (13.5 mmol) 2,6-Bis(brommethyl)biphenyl werden mit 2.16 g (27.0 mmol) Thioharnstoff in 25 ml Äthanol 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 1.60 g (40.0 mmol) NaOH in 16 ml Wasser bei Raumtemp. wird weitere 2 h zum Sieden erhitzt. Das bei der Neutralisation anfallende Gemisch wird 3 mal mit je 30 ml Benzol extrahiert, die organische Phase mit Wasser gewaschen und nach Trocknung über Natriumsulfat das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das verbleibende Öl wird bei  $-20^{\circ}\text{C}$  langsam kristallin. 1.43 g (43%) mit Schmp.  $64-66^{\circ}\text{C}$  (aus Äthanol).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.72$  (m,  $\text{H}_{\text{aromat.}}$ ), 3.73 (d,  $J = 4$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 1.86 (t,  $J = 4.5$  Hz, SH).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{S}_2$  (246.3) Ber. C 68.24 H 5.72 S 26.02

Gef. C 68.42 H 5.79 S 26.00

Mol.-Masse 250 (osmometr. in  $\text{CHCl}_3$ )

246 (massenspektrometr.)

*Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Nitrodithia-metabenzenophane 2*: 3.09 g (20 mmol) 2,6-Bis(brommethyl)nitrobenzol in 250 ml Benzol sowie 20 mmol des entsprechenden  $1,\omega$ -Alkandithiols und 2.24 g (40 mmol) KOH in 240 ml Äthanol/10 ml Wasser werden innerhalb von 8 h gleichzeitig und gleichmäßig (Verdünnungsprinzip)<sup>22)</sup> in 1 Liter gerührtes, siedendes Äthanol getropft. Nach insgesamt 10 h Sieden wird i. Vak. eingeeengt, der Rückstand in Chloroform aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird an neutralem – bei 2 g und 2 h zweckmäßig an basischem –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Benzol chromatographiert, das Eluat i. Vak. eingedampft. Die Cyclen 2 fallen meist ölig an; aus Chloroform, Acetonitril bzw. n-Hexan werden sie kristallin erhalten (Tab. 3, 4). 2b konnte nur unter extremeren Verdünnungsprinzip-Bedingungen (10-mmol-Maßstab mit 2 Liter Äthanol als Reaktionsvolumen) dargestellt werden.

*Methoxycarbonyldithia-metabenzenophane 3*: Lösungen von 10 mmol 2,6-Bis(brommethyl)benzoesäure-methylester in 250 ml Benzol und 10 mmol des entsprechenden  $1,\omega$ -Alkandithiols zusammen mit 20 mmol NaOH in 250 ml Äthanol (zur bequemerer Auflösung wird das Hydroxid in wenig Wasser gelöst und mit Äthanol aufgefüllt) werden unter Verdünnungsprinzip-Bedingungen getrennt und simultan innerhalb von 8 h in 1 Liter siedendes Äthanol eingetroppt. Man erhitzt noch 1 h weiter und zieht dann das Lösungsmittel ab. Der verbleibende ölige Rückstand wird mit heißem Chloroform erschöpfend extrahiert und chromatographiert (bas.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). (Tab. 3).

*Methylthiodithia- und Methylsulfonyldithia-metabenzenophane 4 und 5*: Der unter Rückfluß siedenden Mischung von je 650 ml Äthanol und Benzol läßt man die beiden Komponenten unter kräftigem Rühren innerhalb von 7 h synchron zutropfen: 10 mmol der Dibromverbindung 8 ( $\text{X} = \text{SCH}_3$  bzw.  $\text{SO}_2\text{CH}_3$ ) gelöst in 250 ml Benzol, das entsprechende  $1,\omega$ -Alkandithiol (10 mmol) mit 0.80 g (20 mmol) NaOH gelöst in 250 ml Methanol. Nach beendetem Zutropfen erhitzt man noch 0.5 h unter Rückfluß, dampft i. Vak. ein, extrahiert den Rückstand mit Chloroform, filtriert, dampft wieder i. Vak. ein und chromatographiert den Rückstand mit Benzol (neutrales  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Daten der einzelnen Cyclen s. Tab. 3.

*Oxidation zu Oligosulfonen*: Die Sulfone 15c, e, g, i, k, l, 16, 21a, b und 22a, b werden ausgehend von 5c, 4e, 5g, 5i, 5k, 5l, 10a, 18a, 18h, 19a, 19i mit einem Überschuß Wasserstoffperoxid in Eisessig (2 h  $70-80^{\circ}\text{C}$ ) dargestellt (Tab. 3). Umkristallisiert wird aus Acetonitril, Eisessig oder deren Gemisch mit Wasser.

*Phenyldithia-metabenzenophane 6*: Bei den Cyclisierungen werden drei Komponenten (a, b, c) oder zwei Komponenten a und b + c mittels einer 3C-VP-Verdünnungsprinzip-Apparatur<sup>7)</sup> gleichzeitig und gleichmäßig unter Rühren und Sieden innerhalb von 7 h in eine Mischung aus 750 ml Benzol und 350 ml Äthanol getropft: a) 3.40 g (10.0 mmol) 2,6-Bis(brommethyl)biphenyl

<sup>22)</sup> 2C-VP-Apparatur, vgl. l. c. <sup>7)</sup>

(8, X = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) in 250 ml Benzol; b) 10.0 mmol des entsprechenden 1,ω-Alkandithiols in 125 ml Äthanol und 125 ml Benzol; c) 0.80 g (20.0 mmol) NaOH in 10 ml Wasser und 240 ml Äthanol. Das Reaktionsgemisch wird eingedampft, der ölige Rückstand mit 5 ml CHCl<sub>3</sub> aufgenommen und chromatografiert (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> neutral, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Daten s. Tab. 3 und 4.

*Dithia[2.2]- und -[3.3]phane*: Die Darstellung erfolgt analog den aliphatisch verbrückten Cyclen 2–6 durch Umsetzung der Dibromide 8 mit 1,3-Dimercaptobenzol und 1,3-Bis(mercaptomethyl)benzol bzw. 2,6-Bis(mercaptomethyl)pyridin. Wegen der höheren Schmelzpunkte fallen schon die Rohprodukte generell kristallin an. Daten s. Tab. 3 und 4.

Tab. 3. Ausbeuten, physikalische Konstanten und Analysenwerte der synthetisierten Phane

Nr.	% Ausb.	Schmp. [°C]	Summenformel (Mol.-Masse)	M <sup>+</sup> massenspektrometr. (osmometrisch in CHCl <sub>3</sub> )	Analyse				
					C	H	N	S	
2b	4	145–148 (subl.)	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (255.4)	255	Ber.	5.49	25.11		
					Gef.	5.44	25.00		
2c	45	102	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (269.4)	269	Ber.	5.20	23.81		
					Gef.	5.36	23.69		
2d	21	97	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (283.4)	283	Ber.	4.94	22.63		
					Gef.	5.08	22.73		
2e	42	116	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (297.4)	297	Ber.	4.71	21.56		
					Gef.	4.78	21.50		
2f	20	94	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (311.5)	311	Ber.	4.50	20.59		
					Gef.	4.44	20.90		
2g	48	80	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (325.5)	325	Ber.	4.30	19.70		
					Gef.	4.30	19.44		
2h	13	41–43	C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (339.5)	339	Ber.	4.13	18.89		
					Gef.	4.27	18.90		
2i	2	78–80	C <sub>18</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (353.6)	353	Ber.	3.96	18.14		
					Gef.	3.92	18.15		
3e	30	102–103	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (310.2)	310 (317)	Ber.	60.75	6.96	20.64	
					Gef.	60.58	6.87	20.81	
3g	34	80–82	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (338.0)	338 (335)	Ber.	63.95	7.69	18.95	
					Gef.	63.80	7.79	18.80	
3h	39	fl.	C <sub>19</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (352.6)	352	Ber.			18.19	
					Gef.			17.80	
3i	57	fl.	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (366.6)	366	Ber.			17.49	
					Gef.			17.38	
3k	46	fl.	C <sub>21</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (380.6)	380	Ber.			16.84	
					Gef.			–	
3l	49	fl.	C <sub>22</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (394.6)	394	Ber.			16.25	
					Gef.			16.31	
4c	3	100–103	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> S <sub>3</sub> (270.5)	270	Ber.	57.73	6.71	35.56	
					Gef.	57.63	6.54	35.29	
4e	15	101–104	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> S <sub>3</sub> (298.5)	298	Ber.	60.35	7.43	32.22	
					Gef.	60.85	7.55	32.34	
4g	44	fl.	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> S <sub>3</sub> (326.6)	326	Ber.			29.45	
					Gef.			29.40	
4h	53	fl.	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> S <sub>3</sub> (340.6)	340	Ber.			28.24	
					Gef.			28.50	

Tab. 3 (Fortsetzung)

Nr.	% Ausb.	Schmp. [°C]	Summenformel (Mol.-Masse)	M <sup>+</sup> massenspektro- metr. (osmometrisch in CHCl <sub>3</sub> )	Analyse			
					C	H	N	S
4i	38	fl.	C <sub>19</sub> H <sub>30</sub> S <sub>3</sub> (354.6)	354	Ber. Gef.			27.12 27.64
5c	5	144–147	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (302.5)	302	Ber. Gef.	51.62 50.90	6.00 5.70	31.80 31.62
5e	29	118–120	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (330.5)	330	Ber. Gef.	54.51 54.37	6.71 6.69	29.10 29.22
5g	11	177–180	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (358.6)	358	Ber. Gef.	56.94 57.02	7.31 7.36	26.83 27.20
5i	10	154–156	C <sub>19</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (386.6)	386	Ber. Gef.	59.02 58.88	7.82 7.70	24.88 24.82
5k	19	128–130	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (400.7)	400	Ber. Gef.	59.95 59.82	8.05 7.89	24.01 24.10
5l	18	80–82	C <sub>21</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (414.7)	414	Ber. Gef.	60.82 60.75	8.26 8.12	23.20 23.26
6c	22	133–134	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> S <sub>2</sub> (300.4)	300 (305)	Ber. Gef.			21.34 21.37
6d	23	109–110	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> S <sub>2</sub> (314.5)	314 (308)	Ber. Gef.			20.38 20.31
6e	9	126–127	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> S <sub>2</sub> (328.5)	328 (330)	Ber. Gef.			19.51 19.74
6f	22	fl.	C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> S <sub>2</sub> (342.5)	342 (340)	Ber. Gef.			18.72 18.61
6g	18	62–64	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> S <sub>2</sub> (356.5)	356 (357)	Ber. Gef.			17.98 17.49
6i	11	44–46	C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> S <sub>2</sub> (384.6)	(386)	Ber. Gef.			16.67 17.38
6l	11	fl.	C <sub>26</sub> H <sub>36</sub> S <sub>2</sub> (412.6)	(410)	Ber. Gef.			15.53 15.32
9a	12	179–184	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>4</sub> (482.7)	482	Ber. Gef.		5.80 5.79	26.57 26.57
9b	18	124	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>4</sub> (510.7)	510	Ber. Gef.		5.49 5.49	25.11 25.08
10a	5	170–173	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> S <sub>6</sub> (484.8)	484	Ber. Gef.	54.50 54.49	5.82 5.80	39.68 39.89
11e	10	99–102	C <sub>30</sub> H <sub>44</sub> O <sub>4</sub> S <sub>6</sub> (661.1)	661	Ber. Gef.			29.10 29.10
12a	5	217–218	C <sub>32</sub> H <sub>32</sub> S <sub>4</sub> (544.8)	544	Ber. Gef.			23.53 23.71
12b	7	236–237	C <sub>34</sub> H <sub>36</sub> S <sub>4</sub> (572.9)	572	Ber. Gef.			22.38 22.52
15c	39	316 (Zers.)	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub> S <sub>3</sub> (366.5)	366	Ber. Gef.			26.25 26.25
15e	61	340 (Zers.)	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>6</sub> S <sub>3</sub> (394.5)	394	Ber. Gef.			24.38 24.26
15g	59	248–251	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub> S <sub>3</sub> (422.6)	422	Ber. Gef.			22.76 22.70

Tab. 3 (Fortsetzung)

Nr.	% Ausb.	Schmp. [°C]	Summenformel (Mol.-Masse)	M <sup>+</sup> massenspektro- metr. (osmometrisch in CHCl <sub>3</sub> )	Analyse				
					C	H	N	S	
15i	81	227–229	C <sub>19</sub> H <sub>30</sub> O <sub>6</sub> S <sub>3</sub> (450.6)	450	Ber.				21.35
					Gef.				21.51
15k	55	220–223	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O <sub>6</sub> S <sub>3</sub> (464.7)	464	Ber.				20.70
					Gef.				20.54
15l	63	215–217	C <sub>21</sub> H <sub>34</sub> O <sub>6</sub> S <sub>3</sub> (478.7)	478	Ber.				20.09
					Gef.				20.16
16	31	342 (Zers.)	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> O <sub>12</sub> S <sub>6</sub> (676.8)	(nur Frag- ment- peaks)	Ber.				28.42
					Gef.				28.40
17	17	157–159	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> S <sub>3</sub> (332.6)	332	Ber.				28.92
					Gef.				28.74
18a	31	204–205	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (289.4)	243 ≅ M <sup>+</sup> – NO <sub>2</sub>	Ber.	58.11	3.83	4.84	22.16
					Gef.	57.92	3.87	4.60	22.18
18b	21	270–273	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (288.2)	288	Ber.	62.25	4.52		22.15
					Gef.	62.09	4.63		21.98
18d	19	150–151	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (302.4)	302 (303)	Ber.	63.54	4.66		21.23
					Gef.	63.44	4.41		21.11
18e	17	100–102	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (330.4)	330 (325)	Ber.	65.42	5.49		19.43
					Gef.	65.08	5.44		19.25
18f	11	146–148	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (344.5)	344 (338)	Ber.	66.24	5.85		18.63
					Gef.	65.83	5.40		18.74
18g	10	143–145	C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (364.2)	364 (358)	Ber.	69.29	4.42		17.61
					Gef.	69.37	4.35		17.49
18h	14	179–182	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> S <sub>3</sub> (290.5)	290	Ber.				33.12
					Gef.				32.80
18i	13	231–235	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (322.5)	322	Ber.				29.83
					Gef.				29.53
19a	51	166–168	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (317.4)	317	Ber.			4.41	20.20
					Gef.			4.46	20.40
19b	24	224–226	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (316.0)	316	Ber.	64.52	5.09		20.26
					Gef.	64.44	5.24		20.31
19d	25	124–126	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (330.4)	330 (337)	Ber.	65.51	5.49		19.43
					Gef.	65.54	5.41		19.35
19e	25	118–119	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (358.5)	358 (362)	Ber.	67.00	6.19		17.91
					Gef.	66.90	6.00		17.75
19f	35	154–155	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (372.5)	372 (384)	Ber.	67.80	6.50		17.23
					Gef.	66.77	6.34		17.01
19h	7	177–180	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> S <sub>3</sub> (318.5)	318	Ber.				30.20
					Gef.				30.24
19i	20	202–204	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (350.5)	350	Ber.				27.44
					Gef.				27.42
19k	17	134	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> S <sub>2</sub> (348.5)	348 (351)	Ber.				18.39
					Gef.				18.42
20	22	159–161	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (318.8)	318	Ber.			8.80	20.14
					Gef.			9.00	20.15

Tab. 3 (Fortsetzung)

Nr.	% Ausb.	Schmp. [°C]	Summenformel (Mol.-Masse)	M <sup>+</sup> massenspektrometr. (osmometrisch in CHCl <sub>3</sub> )	C	Analyse		
						H	N	S
21a	85	290 (Zers.)	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>6</sub> S <sub>2</sub> (353.4)	(nur Fragment-peaks)	Ber. Gef.	3.96 4.05	18.15 18.24	
21b	57	330 (Zers.)	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> S <sub>3</sub> (386.5)	386	Ber. Gef.			24.89 25.01
22a	97	280 (Zers.)	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>6</sub> S <sub>2</sub> (381.4)	381	Ber. Gef.	3.67 3.72	16.82 16.92	
22b	56	360 (Zers.)	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub> S <sub>3</sub> (414.5)	414	Ber. Gef.			23.21 23.21

Tab. 4. Bezeichnung und Protonenresonanz der dargestellten Phane

Nr.	Bezeichnung	<sup>1</sup> H-NMR			δ(CH <sub>3</sub> , intraanular) in CDCl <sub>3</sub>
		δ(CH <sub>2</sub> , H <sub>A</sub> )	benzyl. in CDCl <sub>3</sub> H <sub>B</sub>	J <sub>AB</sub> [Hz]	
2b	13-Nitro-2,6-dithia[7]metabenzonophan	4.68	3.55	14	—
2c	14-Nitro-2,7-dithia[8]metabenzonophan	4.00	3.58	14	—
2d	15-Nitro-2,8-dithia[9]metabenzonophan	4.06	3.54	14	—
2e	16-Nitro-2,9-dithia[10]metabenzonophan	3.79	3.55	14	—
2f	17-Nitro-2,10-dithia[11]metabenzonophan	3.76	3.57	15	—
2g	18-Nitro-2,11-dithia[12]metabenzonophan	3.67	—	—	—
2h	19-Nitro-2,12-dithia[13]metabenzonophan	3.63	—	—	—
2i	20-Nitro-2,13-dithia[14]metabenzonophan	3.68	—	—	—
3e	2,9-Dithia[10]metabenzonophan-16-carbonsäure-methylester	4.15	—	15	—
3g	2,11-Dithia[12]metabenzonophan-18-carbonsäure-methylester	4.01	3.46	15	—
3h	2,12-Dithia[13]metabenzonophan-19-carbonsäure-methylester	3.94	3.63	15	3.91
3i	2,13-Dithia[14]metabenzonophan-20-carbonsäure-methylester	3.89	3.53	15	3.89
3k	2,14-Dithia[15]metabenzonophan-21-carbonsäure-methylester	3.86	3.57	15	3.90
3l	2,15-Dithia[16]metabenzonophan-22-carbonsäure-methylester	3.75	—	—	3.90
4c	14-Methylthio-2,7-dithia[8]metabenzonophan	4.85	3.66	13	2.27
4e	16-Methylthio-2,9-dithia[10]metabenzonophan	4.65	3.51	13.5	2.20
4g	18-Methylthio-2,11-dithia[12]metabenzonophan	4.55	3.46	13.5	2.33
4h	19-Methylthio-2,12-dithia[13]metabenzonophan	4.52	3.47	14	2.22
4i	20-Methylthio-2,13-dithia[14]metabenzonophan	4.63	3.58	14	2.34
5c	14-Methylsulfonyl-2,7-dithia[8]metabenzonophan	5.25	3.66	13	3.15



Tab. 4 (Fortsetzung)

Nr.	Bezeichnung	<sup>1</sup> H-NMR			δ(CH <sub>3</sub> , intraanular) in CDCl <sub>3</sub>
		δ(CH <sub>2</sub> , H <sub>A</sub> )	benzyl.) H <sub>B</sub>	in CDCl <sub>3</sub> J <sub>AB</sub> [Hz]	
5e	16-Methylsulfonyl-2,9-dithia[10]meta- benzenophan	5:19	3.65	14.5	3.52
5g	18-Methylsulfonyl-2,11-dithia[12]meta- benzenophan	5.16	3.56	14.5	3.68
5i	20-Methylsulfonyl-2,13-dithia[14]meta- benzenophan	5.22	3.51	14.5	3.49
5k	21-Methylsulfonyl-2,14-dithia[15]meta- benzenophan	5.11	3.54	14	3.46
5l	22-Methylsulfonyl-2,15-dithia[16]meta- benzenophan	5.12	3.56	14	3.48
6c	14-Phenyl-2,7-dithia[8]metabenzenophan	3.90	3.80	8	—
6d	15-Phenyl-2,8-dithia[9]metabenzenophan	3.63	—	—	—
6e	16-Phenyl-2,9-dithia[10]metabenzenophan	3.53	—	—	—
6f	17-Phenyl-2,10-dithia[11]metabenzenophan	3.60	—	—	—
6g	18-Phenyl-2,11-dithia[12]metabenzenophan	3.38	—	—	—
6i	20-Phenyl-2,13-dithia[14]metabenzenopahn	3.48	—	—	—
6l	22-Phenyl-2,15-dithia[16]metabenzenophan	3.43	—	—	—
9a	12,24-Dinitro-2,5,14,17-tetrathia[6.6]meta- benzenophan	3.83	—	—	—
9b	13,26-Dinitro-2,6,15,19-tetrathia[7.7]meta- benzenophan	3.58	—	—	—
10a	12,24-Bis(methylthio)-2,5,14,17-tetrathia- [6.6]metabenzenophan	4.00	—	—	2.12
11e	16,32-Bis(methylsulfonyl)-2,9,18,25-tetra- thia[10.10]metabenzenophan	4.43	—	—	3.55
12a	12,24-Diphenyl-2,5,14,17-tetrathia[6.6]- metabenzenophan	3.41	—	—	—
12b	13,26-Diphenyl-2,6,15,19-tetrathia[7.7]- metabenzophan	3.42	—	—	—
15c	14-Methylsulfonyl-2,7-dithia[8]meta- benzenophan-2,2,7,7-tetraoxid		a)		
15e	16-Methylsulfonyl-2,9-dithia[10]meta- benzenophan-2,2,9,9-tetraoxid		a)		
15g	18-Methylsulfonyl-2,11-dithia[12]meta- benzenophan-2,2,11,11-tetraoxid		a)		
15i	20-Methylsulfonyl-2,13-dithia[14]meta- benzenophan-2,2,13,13-tetraoxid		a)		
15k	21-Methylsulfonyl-2,14-dithia[15]meta- benzenophan-2,2,14,14-tetraoxid		a)		
15l	22-Methylsulfonyl-2,15-dithia[16]meta- benzenophan-2,2,15,15-tetraoxid		a)		
16a	12,24-Bis(methylsulfonyl)-2,5,14,17-tetra- thia[6.6]metabenzenophan- 2,2,5,5,14,14,17,17-octaoxid		a)		

Tab. 4 (Fortsetzung)

Nr.	Bezeichnung	<sup>1</sup> H-NMR				
		$\delta(\text{CH}_2, \text{H}_A)$	$\delta(\text{benzyl}, \text{H}_B)$	in $\text{CDCl}_3$ $J_{AB}$ [Hz]	$\delta\text{CH}_3$	$\delta\text{H}_i$
17	15-Phenyl-2,5,8-trithia[9]metabenzophan	3.69	3.55	13	—	—
18a	8-Nitro-1,10-dithia[2.2]metabenzophan	4.33	3.90	14	—	5.15
18b	1,10-Dithia[2.2]metabenzophan-8-carbonsäure	4.56	4.08	12	—	4.26
18d	1,10-Dithia[2.2]metabenzophan-8-carbonsäure-methylester	4.60	3.96	12	3.51	5.03
18e	1,10-Dithia[2.2]metabenzophan-8-carbonsäure-isopropylester	4.61	3.90	12	—	5.00
18f	1,10-Dithia[2.2]metabenzophan-8-carbonsäure-tert-butylester	4.60	3.73	12	—	4.80
18g	1,10-Dithia[2.2]metabenzophan-8-carbonsäure-phenylester	4.81	4.00	12	—	5.11
18h	8-Methylthio-1,10-dithia[2.2]metabenzophan	4.81	3.88	12	1.82	5.07
18i	8-Methylsulfonyl-1,10-dithia[2.2]metabenzophan	5.20	3.88	12.5	2.47	4.87
19a	9-Nitro-2,11-dithia[3.3]metabenzophan	4.23 4.08	3.64 3.74	14 14	—	7.33
19b	2,11-Dithia[3.3]metabenzophan-9-carbonsäure	3.60	4.20		—	7.26
19d	2,11-Dithia[3.3]metabenzophan-9-carbonsäure-methylester	4.28 4.10	3.57 3.65	14 15	—	7.26
19e	2,11-Dithia[3.3]metabenzophan-9-carbonsäure-isopropylester	4.48 4.42	3.65 3.72	14 15	—	7.46
19f	2,11-Dithia[3.3]metabenzophan-9-carbonsäure-tert-butylester	4.44 4.10	3.50 3.66	14 15	—	7.45
19h	9-Methylthio-2,11-dithia[3.3]metabenzophan	4.84 3.95	3.72 3.66	14 15	2.19	—
19i	9-Methylsulfonyl-2,11-dithia[3.3]metabenzophan	5.31 3.98	3.91 3.70	14.5 15	3.27	6.16
19k	9-Phenyl-2,11-dithia[3.3]metabenzophan	4.36 4.18	4.11 4.14	13 19	—	5.60
20	9-Nitro-2,11-dithia[3](1,3)benzo[3](2,6)-pyridinophan	4.21 4.21	3.74 3.60	15 14	—	—
21a	8-Nitro-1,10-dithia[2.2]metabenzophan-1,1,10,10-tetraoxid			)		
21b	8-Methylsulfonyl-1,10-dithia[2.2]metabenzophan-1,1,10,10-tetraoxid			)		
22a	9-Nitro-2,11-dithia[3.3]metabenzophan-2,2,11,11-tetraoxid			)		
22b	9-Methylsulfonyl-2,11-dithia[3.3]metabenzophan-2,2,11,11-tetraoxid			)		

) Wegen der Schwerlöslichkeit der Substanzen sind hier keine Angaben möglich.

[444/74]