

Sterische Wechselwirkungen im Innern cyclischer Verbindungen, XXIII¹⁾

Raumbedarf der Methylsulfinyl-Gruppe

Fritz Vögtle* und Richard Näscher

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

Eingegangen am 9. Juli 1975

Die Darstellung des 2,6-Bis(brommethyl)methylsulfinylbenzols (**4**) ermöglicht die Synthese von chiralen Ringverbindungen **2**, in deren Hohlraum eine Sulfoxidgruppe ragt. Durch dynamische ¹H-NMR-Spektroskopie wird der „Gesamtraumbedarf“ der Methylsulfinylgruppe ermittelt, der zwischen dem der SCH₃- und der SO₂CH₃-Gruppe liegt. Darüber hinaus scheinen Rückschlüsse auf die gehinderte Rotation um die C_{Aryl}-S-Bindungsachse in Abhängigkeit von der Ringgliederzahl möglich.

Steric Interactions of Inner Atoms in Cyclic Compounds, XXIII¹⁾

Spatial Requirement of the Methyl Sulfinyl Group

The preparation of 2,6-bis(bromomethyl)methylsulfinylbenzene (**4**) allows the synthesis of new chiral ring compounds **2**, in the cavity of which a sulfoxide group projects. Dynamic ¹H n.m.r. spectroscopy shows the overall spatial requirement of SOCH₃ to lie between that of the SCH₃- and SO₂CH₃-groups. Rotation around the C_{Aryl}-S bond axis seems to be hindered depending on the ring size.

1. Methylsulfinyl als intraanulare Gruppe

Gegenüber der Methylthio- und der Methylsulfonylgruppe¹⁾ zeichnet sich die in dieser Arbeit studierte Methylsulfinylfunktion dadurch aus, daß sie zugleich ein Chiralitätszentrum darstellt. Uns interessiert außer der Möglichkeit, chemische Reaktionen im Innern cyclischer Verbindungen **1** durchzuführen²⁾ – z.B. Umwandlung der Sulfoxid- in die „Sulfiliminfunktion“³⁾ (= Sulfimidfunktion) – die Ermittlung des relativen „Gesamtraumbedarfs“¹⁾ der Methylsulfinylgruppe, der zwischen dem der Methylthio- und der Methylsulfonylgruppe erwartet werden mußte. Darüber hinaus bietet das beschriebene System die Gelegenheit, außer der Konfigurationsstabilität bzw. -mobilität die konformative Beweglichkeit der räumlich eingezwängten Methylsulfinyl-Pyramide durch dynamische Protonenresonanz zu erfassen. Nicht zuletzt stellt die Untersuchung einen Schritt auf dem Weg zu neuen chiralen Kronenäthern⁴⁾ dar, deren Chiralität durch ins

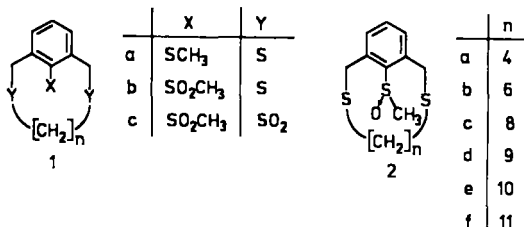
¹⁾ XXII. Mitteil.: F. Vögtle, J. Grütze, R. Näscher, W. Wieder, E. Weber und R. Grün, Chem. Ber. 108, 1694 (1975).

²⁾ F. Vögtle, W. Wieder und H. Förster, Tetrahedron Lett. 1974, 4361.

³⁾ D. S. Tarbell und C. Weaver, J. Amer. Chem. Soc. 63, 2939 (1941); C. R. Johnson und J. J. Rigau, J. Org. Chem. 33, 4340 (1968); B. W. Christensen, Chem. Commun. 1971, 597.

⁴⁾ Übersicht: Alkali Metal Complexes with Organic Ligands, Struct. Bond., Bd. 16, Hrsg. J. D. Dunitz et al., Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1973.

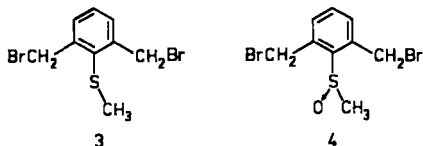
Ringinnere ragende Methylsulfinylgruppen verursacht ist, wobei die Sulfinyl-Sauerstoffatome zugleich Donorzentren sind. Sie interessieren als Wirtsmoleküle zur „chiralen Erkennung“⁵⁾ von Gastmolekülen.



2. Darstellung der Ringverbindungen

Die Phane **2** werden bei der Umsetzung von 2,6-Bis(brommethyl)methylsulfinylbenzol (**4**) mit 1, ω -Dithiolen verschiedener Kettenlängen nach der Verdünnungsmethode erhalten. Analysen und physikalische Eigenschaften sind aus den Tabellen 1 und 2 zu entnehmen.

Das bislang unbekannte Sulfoxid **4** kann nicht durch NBS-Bromierung des 2,6-Dimethyl-methylsulfinylbenzols dargestellt werden. Es wird aus dem von uns früher¹⁾ beschriebenen 2,6-Bis(brommethyl)methylthiobenzol (**3**) durch Oxidation mit *m*-Chlorperbenzoesäure in Chloroform in fast quantitativer Ausbeute gewonnen. Der chiralen Sulfoxidgruppierung entsprechend zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von **4** für die diastereotopen Methylenprotonen ein AB-System ($\delta_A = 5.23$ ppm; $\delta_B = 4.83$ ppm; $J_{AB} = 10.5$ Hz).



4 erleidet beim Stehenlassen eine interessante Zersetzung, bei der als gut isolierbares Produkt **3** in 30–35proz. Ausbeute entsteht. Je höher die Temperatur und je weniger rein Proben von **4** sind, desto rascher ist der Prozeß (Stunden bis Wochen); im Kristall verläuft er langsamer als in Lösung⁶⁾.

3. Protonenresonanz-Ergebnisse

Die Benzylprotonen von **2e** ($n = 10$) und von **2f** ($n = 11$) absorbieren bei Raumtemperatur jeweils als zwei AB-Systeme (vgl. Abb. 1, Daten siehe Tab. 2), die bei höherer Temperatur koaleszieren. Erwartungsgemäß liegen die Koaleszenztemperaturen⁷⁾ für den größeren Ring **2f** tiefer als für den Cyclus **2e** mit kürzerer Brücke.

⁵⁾ B. Dietrich, J.-M. Lehn und J. Simon, *Angew. Chem.* **86**, 443 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 406 (1974).

⁶⁾ Eine Disproportionierung des Sulfoxids **4** zu Sulfid und Sulfon ist unwahrscheinlich, da kein Sulfon nachzuweisen ist. Einen Anhaltspunkt zum Chemismus könnte die von D. Landini und F. Montanari (*Tetrahedron Lett.* **1964**, 2691) untersuchte Reaktion von Sulfoxiden mit Halogenwasserstoffsäuren liefern.

⁷⁾ Auf die Angabe der ΔG_c^\ddagger -Werte wird wegen der Ungenauigkeit der Bestimmung der Koaleszenztemperaturen verzichtet. Sie dürften für **2e** in der Umgebung von 200°C, für **2f** im Bereich um 50°C liegen.

Die früher für andere Substituenten X im System **1** beschriebene Ringtopomerisierung (Schaukelvorgang) ist demnach auch hier sterisch behindert, für **2e** stärker als bei **2f**.

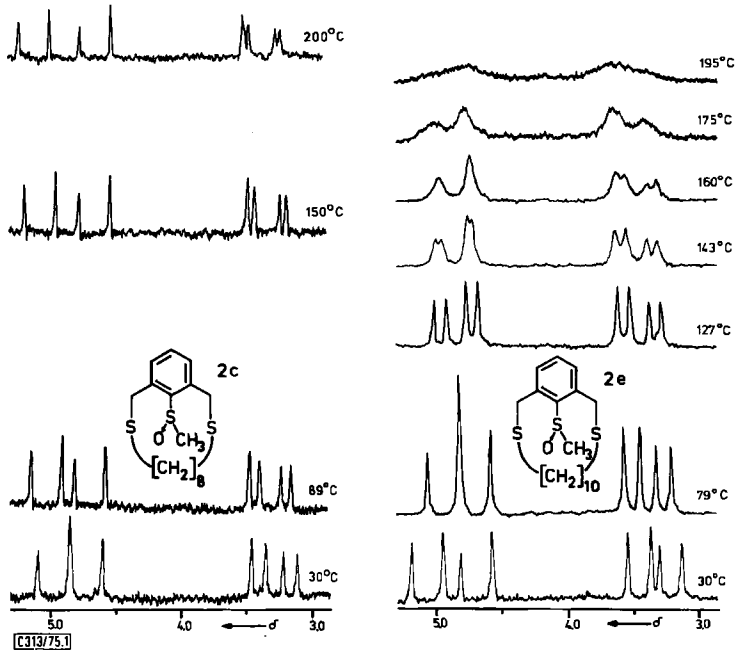


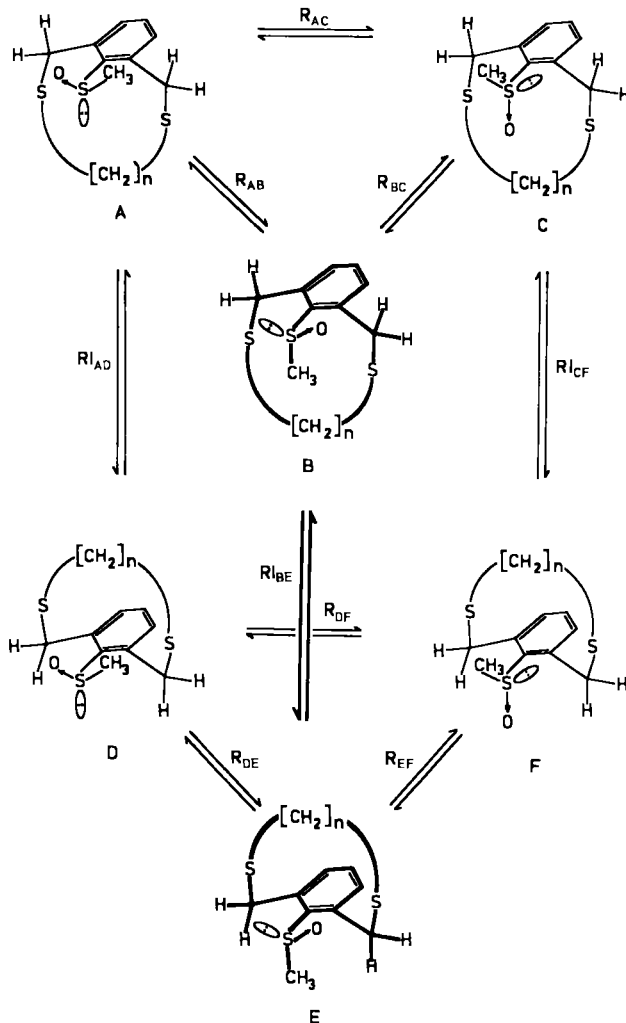
Abb. 1. Protonenresonanz (Spektrenausschnitte) der Cyclophane **2c** und **2e** bei verschiedenen Temperaturen, 60 MHz, Solvens Diphenyläther, OMS als interner Standard

Bei kleineren Ringgliederzahlen ($n < 10$) ist die Ringinversion blockiert; als Ursache ist die sterische Wechselwirkung zwischen CH_3SO -Gruppe und Oligomethylen-Brücken anzusehen. Die Protonenresonanz-Ergebnisse sind besonders im Vergleich mit den entsprechenden Sulfiden **1a** und Sulfonen **1b** aufschlußreich, für die sterische Wechselwirkungen ähnlichen Ausmaßes bei um ein Brückenglied (CH_2 -Gruppe) kleineren ($n = 9-10$) bzw. größeren Cyclen ($n = 12$) gefunden wurden¹⁾. Der Schluß, daß der Raumbedarf von SCH_3 über SOCH_3 zu SO_2CH_3 ansteigt, wobei die Differenz – als Faustregel – jeweils etwa einer CH_2 -Gruppe in der Brücke entspricht, steht in gutem Einklang mit Kalottenmodellen, die – unter Berücksichtigung der aus Röntgenstrukturanalysen von Sulfoxiden bekannten Bindungsabstände und -winkel^{8a)} und der Raumerfüllung der SCH_3 - und SO_2CH_3 -Kalottenmodelle nach Stuart-Briegleb – angefertigt wurden^{8b)}.

Die starke Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung der Benzylprotonen von **2c** (Abb. 1) und **2d** deutet darauf hin, daß ein weiterer intramolekularer Bewegungsvorgang eine Rolle spielt. Als Erklärung bietet sich die Einstellung von Konformeren-

⁸⁾ ^{8a)} Vgl. z. B. R. Thomas, C. B. Shoemaker und K. Eriks, *Acta Crystallogr.* **21**, 12 (1966); S. C. Abrahams, ebenda **10**, 417 (1957). – ^{8b)} Abstände $\text{S}-\text{C}$ 2.70, $\text{S}-\text{CH}_3$ 2.70, $\text{S}-\text{O}$ 2.15 cm; Winkel $\text{O}-\text{S}-\text{C} \cong \text{O}-\text{S}-\text{CH}_3$ 106°, $\text{C}-\text{S}-\text{CH}_3$ 97°. Eine Skizze kann vom Autor angefordert werden.

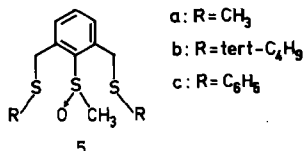
gleichgewichten aufgrund der Rotation der unsymmetrischen Methylsulfinylgruppe um die $C_{Aryl}-S$ -Bindung an. In Schema 1 sind nur einige energetisch vergleichsweise günstige Konformationen von **2** herausgegriffen. Die Änderung der Population dieser und anderer denkbarer Konformerer mit der Temperatur erscheint ebenso wie der starke Einfluß auf die chemische Verschiebung der Benzylprotonen plausibel.



Schema 1. Verschiedene im Gleichgewicht stehende, ausgewählte Konformere von **2**. R: Die betreffenden Konformeren gehen durch *Rotation* der $SOCH_3$ -Gruppe ineinander über. RI: Einige der durch *Ringinversion* entstehenden Konformationen

Für diese Deutung sprechen auch folgende Befunde: Im Gegensatz zu **2c** und **d** verändert sich die Lage der Benzylprotonen der Ansaverbindung **2a** ($n = 4$) praktisch nicht, die von **2b** ($n = 6$) wenig. Bei diesen kleineren Ringgliederzahlen scheint die Rotation

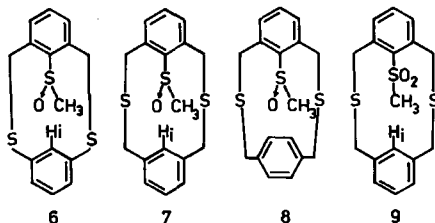
der SOCH_3 -Gruppe aus sterischen Gründen eingeschränkt zu sein. Dagegen ist die geringe Temperaturabhängigkeit der Benzylsignale der offenkettigen Vergleichsverbindungen **5** mit einer nur wenig gehinderten Rotation um die $\text{C}_{\text{Aryl}}-\text{S}$ -Bindungsachse erklärbar⁹⁾.



Ein weiterer denkbarer intramolekularer Vorgang, die Inversion am Sulfoxid-Schwefelatom, ist auf Grund der bekannten Werte für die Aktivierungsschwelle¹⁰⁾ bei Sulfoxiden und auf Grund von Messungen an den Vergleichsverbindungen **5a–c** auszuschließen. Für keines dieser Sulfoxide wird – ebensowenig wie bei den Cyclen **6–8** (s. u.) – eine Verbreiterung oder Koaleszenz der Benzylprotonen-Resonanz beobachtet.

4. Sterische Wechselwirkungen in zweikernigen Metabenzonophanen

Sterische Wechselwirkungen spielen auch in zweikernigen Metabenzonophanen des Typs **6–9** bei der Stabilisierung bestimmter Konformationen eine wichtige Rolle. Das zehngliedrige heterocyclische [2.2]Metabenzonophan **6** existiert ausschließlich in der *anti*-Konformation; als entscheidender Hinweis dient die ¹H-NMR-Absorption des intraanularen Protons H_i, die aus dem aromatischen Bereich heraus sehr deutlich nach höherer Feldstärke verschoben ist ($\delta = 5.14$ ppm). Auch die SOCH_3 -Resonanz des intraanularen Substituenten erscheint wegen des Anisotropieeffekts des gegenüberliegenden Aromaten bei um 1.0 ppm höherer Feldstärke als üblich (Tab. 2).



Für das Sulfoxid **7** beobachtet man wieder stärkere Signalwanderungen mit steigender Temperatur. Jedoch erhält man auch bei hoher Temperatur keine Verbreiterung oder Koaleszenz der drei AB-Systeme der CH_2 -Protonen.

Während bei den [2.2]Metabenzonophanen ein Durchschwingen selbst des kleinen Wasserstoffatoms durch das Zehnrings-Innere nicht möglich ist, können [3.3]Metabenzonophane wie **7** und **9** grundsätzlich einer Ringinversion unterliegen. Diese dynamische *syn-anti*-Isomerisierung¹¹⁾ bewirkt eine chemische Verschiebung von H_i, die zwischen

⁹⁾ Während die Benzylprotonen von **5b** und **c** als AB-Systeme absorbieren, erscheinen diejenigen von **5a** in allen untersuchten Lösungsmitteln als Singulett; hier dürfte Isochronie vorliegen.

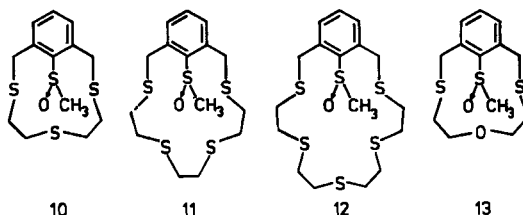
¹⁰⁾ Vgl. z. B. D. R. Rayner, E. G. Müller, P. Bickart, A. J. Gordon und K. Mislow, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 3138 (1966).

¹¹⁾ F. Vögtle und L. Schunder, Chem. Ber. **102**, 2677 (1969).

denen der reinen *syn*- und *anti*-Konformationen liegt. Für das Sulfon **9**¹⁾ läßt sich der Ringumklappvorgang erstmals außer mit Hilfe der CH₂-Protonen durch die Temperaturabhängigkeit der H₁-Absorption nachweisen. Bei Raumtemperatur erscheint das H₁-Signal bei vergleichsweise hoher Feldstärke ($\delta = 5.72$ ppm), was für das überwiegende Vorliegen des *anti*-Konformeren spricht. Kühlen der Probenlösung führt bei -60°C schließlich zu außerordentlich starker Signalverbreiterung, die auf eine im Sinne der NMR-Zeitskala rasche *anti* \rightleftharpoons *syn*-Isomerisierung zurückzuführen sein dürfte.

5. Chirale Kronenäther mit intraanularer SOCH₃-Gruppe

Die Sulfoxidfunktion eignet sich zur Einführung der Chiralität in Kronenäther, wozu bisher nur das axial-chirale Binaphthyl-System¹²⁾ und asymmetrische Kohlenstoffatome als Ringglieder¹³⁾ herangezogen wurden. **10**, **11** und **13**¹⁴⁾ werden durch übliche Cyclisierung, ausgehend von **4** und entsprechenden Dithiolen, erhalten. Bemerkenswert ist, daß die versuchte Synthese von **12** durch Umsetzung von **4** mit 3,6,9-Trithiaundecan-1,11-dithiol nicht zu dem erwarteten Cyclus, sondern in 6proz. Ausbeute zu dem kleineren Ring **11** führt.



Experimenteller Teil

2,6-Bis(brommethyl)methylsulfinylbenzol (4): Zu einer Lösung von 9.31 g (30.0 mmol) 2,6-Bis(brommethyl)methylthiobenzol¹⁾ (**3**) in 60 ml CHCl₃ tropft man in 15 min unter Rühren bei Raumtemp. (Wasserbad) eine Lösung von 6.09 g (30.0 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure in 80 ml CHCl₃. Man rührt noch 0.5 h weiter. Zur Entfernung der *m*-Chlorbenzoesäure wäscht man 3mal mit Sodalösung, dann 2mal mit Wasser, trocknet über Na₂SO₄ und engt ein. Die Dibromverbindung **4** kristallisiert in 90proz. Reinheit mit quantitativer Ausbeute. Schmp. 115 bis 120°C (aus CCl₄). — ¹H-NMR: $\delta = 3.26$ (SOCH₃), $\delta = 5.23, 4.83$ ppm, $J_{AB} = 11$ Hz (CH₂, benzyl).

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Methylsulfinyl-dithiametabenzenophane 2: Man erhitzt 200 ml Äthanol und 800 ml Benzol unter Rückfluß und tropft die folgenden beiden Komponenten unter kräftigem Rühren innerhalb von 7 h synchron zu¹⁵⁾: 10.0 mmol der Dibromverbindung **4** werden in 250 ml Benzol, das entsprechende 1, ω -Alkandithiol (10.0 mmol) sowie 0.80 g (20.0 mmol) NaOH in 250 ml Methanol gelöst. Nach beendetem Zutropfen erhitzt man

¹²⁾ E. B. Kyba, K. Koga, L. R. Sousa, M. G. Siegel und D. J. Cram, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 2692 (1973); R. G. Helgeson, J. M. Timko, P. Moreau, S. C. Peacock, J. M. Mayer und D. J. Cram, ebenda **96**, 6762 (1974); G. Dotsevi, Y. Sogah und D. J. Cram, ebenda **97**, 1259 (1975).

¹³⁾ F. Wudl und F. Gaeta, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 107.

¹⁴⁾ E. Weber und F. Vögtle, unveröffentl.

¹⁵⁾ Für alle Cyclisierungen wurde eine 2C-VP-Apparatur¹⁶⁾ benutzt.

¹⁶⁾ F. Vögtle, Chem. Ind. (London) **1972**, 346; vgl. F. Vögtle und U. Wolz, Chem. Exp. Didakt. **1**, 15 (1975).

noch 0.5 h unter Rückfluß, zieht dann das Lösungsmittelgemisch i. Vak. ab und extrahiert mit Chloroform. Nach Entfernung des CHCl_3 i. Vak. chromatographiert man den Rückstand mit Benzol (neutrales Al_2O_3). Daten der Cyclen s. Tab. 1.

2,6-Bis(organyliothiomethyl)methylsulfinylbenzole **5a**–**c**: Zur siedenden Lösung von 20.0 mmol 1,1-Dimethyläthanthiol bzw. Thiophenol und 30.0 mmol Natriumhydroxid in 50 ml Äthanol tropft man unter Rühren in 1 h 10.0 mmol 2,6-Bis(brommethyl)methylsulfinylbenzol (**4**) in 50 ml Benzol und erhitzt noch 2 h unter Rückfluß. (Methylmercaptan wird in Form des Natriumsalzes eingesetzt.) Man gießt auf Wasser, trennt die benzolische Lösung ab und extrahiert noch 2 mal mit Benzol. Die vereinigten Benzolextrakte werden 2 mal mit Sodalösung sowie 2 mal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Nach Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (mit CCl_4) läßt man aus CCl_4 bzw. Petroläther auskristallisieren (Tab. 1, 2).

Tab. 1. Ausbeuten und Daten der synthetisierten Phane und Vergleichssubstanzen

| Nr. | % Ausb. | Schmp. [°C] | Summenformel (Mol.-Masse) | M ⁺ (massen-spektrometr.) | Analyse | | |
|-----------|---------|-------------|---|--------------------------------------|--------------------------|--------------|----------------|
| | | | | | C | H | S |
| 2a | 29 | 154–156 | $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{OS}_3$ (286.5) | 286 | Ber. 54.51 Gef. 54.37 | 6.33 6.29 | 33.58 33.72 |
| 2b | 38 | 148–150 | $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{OS}_3$ (314.5) | 314 | Ber. 57.28 Gef. 57.35 | 7.05 6.91 | 30.58 30.59 |
| 2c | 19 | 128–130 | $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{OS}_3$ (342.6) | 342 | Ber. 59.60 Gef. 59.93 | 7.65 7.58 | 28.08 28.35 |
| 2d | 37 | 124–125 | $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{OS}_3$ (356.6) | 356 | Ber. 60.62 Gef. 60.80 | 7.91 7.68 | 26.97 27.00 |
| 2e | 22 | 112–114 | $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{OS}_3$ (370.6) | 370 | Ber. 61.57 Gef. 61.62 | 8.16 8.22 | 25.95 25.94 |
| 2f | 11 | 97–100 | $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{OS}_3$ (384.7) | 384 | Ber. 62.45 Gef. 61.87 | 8.39 8.36 | 25.01 25.00 |
| 4 | 90–95 | 115–120 | $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{OS}$ (326.1) | 326 | Ber. Gef. | | 9.83 9.82 |
| 5a | 35 | 59–60 | $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OS}_3$ (260.4) | 260 | Ber. 50.73 Gef. 50.60 | 6.19 6.53 | 36.93 36.60 |
| 5b | 23 | 78–81 | $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{OS}_3$ (344.6) | 344 | Ber. 59.25 Gef. 59.14 | 8.19 8.55 | 27.91 27.93 |
| 5c | 8 | 70–72 | $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{OS}_3$ (384.6) | 384 | Ber. 65.59 Gef. 64.95 | 5.24 5.43 | 24.01 24.27 |
| 6 | 24 | 230–233 | $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{OS}_3$ (306.5) | 306 | Ber. 58.79 Gef. 58.66 | 4.60 4.48 | 31.39 31.48 |
| 7 | 25 | 244–247 | $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{OS}_3$ (334.5) | 334 | Ber. 61.04 Gef. 60.99 | 5.42 5.68 | 28.76 28.76 |
| 8 | 13 | 189–191 | $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{OS}_3$ (334.5) | 334 | Ber. 61.04 Gef. 60.73 | 5.42 5.48 | 28.76 28.75 |
| 10 | 14 | 170–173 | $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{OS}_4$ (318.5) | 318 | Ber. 49.02 Gef. 48.79 | 5.70 5.55 | 40.26 40.24 |
| 11 | 22 | 155–156 | $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{OS}_5$ (378.7) | 378 | Ber. 47.58 Gef. 47.33 | 5.86 5.70 | 42.34 42.00 |
| 13 | 27 | 194–196 | $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_3$ (302.5) | 302 | Ber. 51.62 Gef. 52.07 | 6.00 6.06 | 31.80 31.91 |

Tab. 2. Bezeichnung und Protonenresonanz^{a)} der dargestellten Phane und Vergleichsverbindungen

| Nr. | Bezeichnung | Protonenresonanz (60 MHz) in CDCl ₃ , TMS als interner Standard | | | | |
|-----|---|---|----------------------|--|------|-----------|
| | | $\delta(\text{SOCH}_3)$ | $\delta(\text{H}_i)$ | $\delta(\text{CH}_2, \text{benzyl.})^b)$ | | |
| 2a | 14-Methylsulfinyl-2,7-dithia[8]-metabenzenophan | 2.74 | 5.43 | 4.54 | 3.49 | 3.49 |
| 2b | 16-Methylsulfinyl-2,9-dithia[10]-metabenzenophan | 2.90 | 5.47 | 4.36 | 3.53 | 3.45 |
| 2c | 18-Methylsulfinyl-2,11-dithia[12]-metabenzenophan | 3.26 | 4.80 | 4.79 | 3.55 | 3.47 |
| 2d | 19-Methylsulfinyl-2,12-dithia[13]-metabenzenophan | 3.33 | 5.02 | 4.57 | 3.59 | 3.52 |
| 2e | 20-Methylsulfinyl-2,13-dithia[14]-metabenzenophan | 3.28 | 5.02 | 4.58 | 3.60 | 3.49 |
| 2f | 21-Methylsulfinyl-2,14-dithia[15]-metabenzenophan | 3.13 | a) | | | |
| 5a | 2,6-Bis(methylthiomethyl)methylsulfinylbenzol ^{c)} | 3.10 | 4.11(s) | | | |
| 5b | 2,6-Bis(<i>tert</i> -butylthiomethyl)methylsulfinylbenzol | 3.11 | 4.31 | 3.99 | | |
| 5c | 2,6-Bis(phenylthiomethyl)methylsulfinylbenzol ^{d)} | 3.17 | 4.72 | 4.42 | | |
| 6 | 8-Methylsulfinyl-1,10-dithia[2.2]-metabenzenophan | 2.34 | 5.14 | 5.72 | 4.24 | 3.66 3.63 |
| 7 | 9-Methylsulfinyl-2,11-dithia[3.3]-metabenzenophan | 2.74 | a) | | | |
| 8 | 9-Methylsulfinyl-2,11-dithia[3.3]-metapara-benzenophan | 2.37 | 6.53 | a) | | |
| 10 | 15-Methylsulfinyl-2,5,8-trithia[9]-metabenzenophan | 2.86 | 5.71 | 4.51 | 3.65 | 3.53 |
| 11 | 18-Methylsulfinyl-2,5,8,11-tetrathia[12]-metabenzenophan | 3.05 | 5.32 | 4.62 | 3.53 | 3.48 |
| 13 | 15-Methylsulfinyl-5-oxa-2,8-dithia[9]-metabenzenophan | 3.40 | 5.38 | 4.88 | 3.94 | 3.81 |

^{a)} Wegen der Überlappung von Signalen stößt die Angabe der chemischen Verschiebung und der Kopplungskonstanten in einigen Fällen auf Schwierigkeiten.

^{b)} Es treten eines oder zwei AB-Systeme auf; die Zuordnung ihrer A- und B-Teile wurde nicht getroffen.

^{c)} $\delta(\text{SCH}_3) = 2.04$ ppm.

^{d)} $\delta(\text{tert-Butyl}) = 1.38$ ppm.