

## *syn/anti*-Konformere und -Umlagerungen intra- und extraanular substituierter Dithia[3.3]metacyclophane

Klaus Böckmann und Fritz Vögtle\*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,  
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

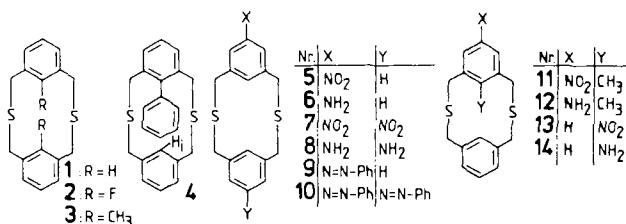
Eingegangen am 23. Juli 1980

Neue Dithia[3.3]metacyclophane (Tab. 2) wurden synthetisiert und ihre Konformation zugeordnet. Ihre Abhängigkeit von extra- und intraanularen Substituenten, insbesondere Methoxy-, Amino- und Phenyl-Gruppen wird erörtert. Die Barrieren der thermischen Umlagerung von *syn*-**22** und **-24** in die *anti*-Konformeren (**A**) wurden kinetisch zu 135 kJ/mol und 131 kJ/mol bestimmt. Das intraanular azo-substituierte [3.2.3](1,2,3)Phan **32** mit fixierter *syn*-Konformation wird beschrieben.

### *syn/anti*-Conformers and -Rearrangements of Intra- and Extraanularly Substituted Dithia[3.3]metacyclophanes

New dithia[3.3]metacyclophanes (Table 2) have been synthesized and their conformations determined. The dependence of extra- and intraanular substituents, especially methoxy, amino and phenyl groups, are discussed. The barriers of the thermal rearrangement of *syn*-**22** and **-24** to the *anti*-conformers **A** have been measured kinetically (135 and 131 kJ/mol, resp.). The intraanularly azo-substituted [3.2.3](1,2,3)phane **32** is described.

Dithia[3.3]phane des Typs **1** haben wegen der aus ihnen durch Schwefeleliminierung zu gewinnenden [2.2]Phan-Kohlenwasserstoffe Interesse gefunden<sup>1)</sup>. Obwohl inzwischen mehrere Dutzend Vertreter dieses Verbindungstyps beschrieben sind<sup>2)</sup>, ist die Frage der Zuordnung der *syn/anti*-Isomeren oft noch ungeklärt. Erst in letzter Zeit ist durch Röntgenstrukturanalysen<sup>3)</sup> für einige spezielle Vertreter die Konformation bewiesen worden: Das unsubstituierte [3.3]Phan **1** liegt demnach im Kristall ausschließlich in der *syn*-Form (s. u.) vor. Durch Dipolmomentmessungen wurde geklärt, daß auch die Difluor-Verbindung **2** in Lösung bevorzugt die *syn*-Konformation ausbildet<sup>4)</sup>. Von der Dimethyl-Verbindung **3** sind *syn*- und *anti*-Isomere getrennt worden<sup>5)</sup>. Die Konformation eines intraanular substituierten [3.3]Metacyclophan-Kohlenwasserstoffs ist gleichfalls röntgenstrukturanalytisch bestimmt worden<sup>6)</sup>.



Chem. Ber. 114 (1981)

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1981

0009-2940/81/0303-1065 \$ 02.50/0

Das Problem der *syn/anti*-Konformeren stellte sich uns erneut beim intraanular phenyl-substituierten [3.3]Phan **4**<sup>7)</sup>, bei dem nicht wie bei den intraanular H-substituierten Verbindungen aus der Protonenresonanz von H<sub>i</sub> auf *syn*- oder *anti*-Konformationen geschlossen werden kann. Außerdem fehlt noch eine Antwort auf die Frage, warum in Lösung normalerweise die *syn*-Konformation überwiegend vorliegt, d. h. im allgemeinen stabiler zu sein scheint, wie schon die ersten Arbeiten über im Ringinnern substituierte [3.3]Phane nahelegten<sup>8)</sup>. Es galt, sterische und elektronische Substituenteneffekte auf das *syn/anti*-Konformeren-Gleichgewicht zu ergründen und allgemeiner gültige Schlüsse zu ziehen.

## 1. Synthesen

Alle neuen Dithia[3.3]metacyclophane wurden durch 2C-VP-Cyclisierung<sup>9)</sup>, ausgehend von entsprechend substituierten 1,3-Bis(brommethyl)benzolen und 1,3-Benzolbis(methanthiolen), synthetisiert. Die Reinigung erfolgte in der Regel chromatographisch, in einigen Fällen kristallisierten die Ringverbindungen ohne Chromatographie aus.

## 2. Dynamische Stereochemie

### 2.1. Extraanular substituierte Dithia[3.3]metacyclophane

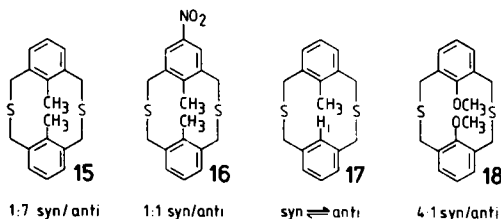
In Übereinstimmung mit Molekülmodellen scheinen extraanulare Substituenten in den Verbindungen **5**–**10**, von denen **7** und **8** neu sind, keinen nennenswerten Einfluß auf das konformative Gleichgewicht zu haben. Bemerkenswert ist, daß weder beim Übergang von **5** zu **6**, noch von **7** zu **8** ein Umklappen von *syn* nach *anti* zu beobachten war. Auch bei kräftigem Elektronenschub von außen scheint also die *syn*-Konformation erhalten zu bleiben.

### 2.2. Intraanular substituierte Dithia[3.3]metacyclophane

#### a) Methyl und Methoxy als intraanulare Substituenten

Erst bei Einführen eines intraanularen Substituenten wie in **11**, **12** oder in **13**, **14** wird die *syn*-Form offenbar so stark destabilisiert, daß nun elektronische Einflüsse den Ausschlag geben können.

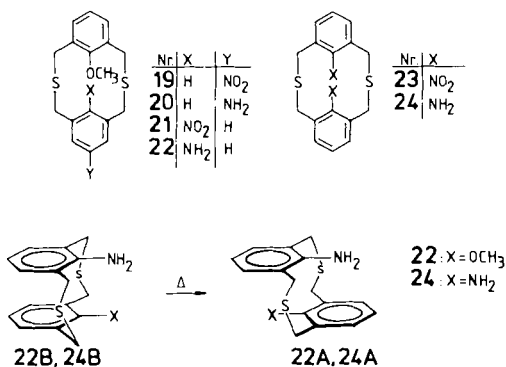
Das gleiche gilt auch für die [3.3]Phane **15**<sup>8b)</sup> und **16**<sup>2)</sup>, deren unterschiedliche Isomenverhältnisse andeuten, daß eine weitgehend elektronische Einflußnahme auf die Ringkonformation möglich ist. Auffallend ist, daß nicht nur **15**, sondern auch schon die Monomethyl-Verbindung **17** in der *anti*-Form vorliegt, während z. B. **18** bevorzugt als *syn*-Isomeres gebildet wird<sup>8b)</sup>. Dies deutet darauf hin, daß nicht nur die Größe der Substituenten, sondern mehr noch ihre Anordnung im Ring eine Wirkung ausübt. Eine gewisse Verzerrung der Ringstruktur, die im methyl-substituierten **17** stärker sein sollte



als in **18** mit den zwar längeren, aber schlankeren Methoxygruppen, könnte somit eine Ursache für die Konformationsumkehr sein.

### b) Amino und Methoxy als intraanulare Substituenten

Zur weiteren Klärung des Sachverhalts wurden die Phane **19**–**24** untersucht. Die [3.3]Phane **19** und **20** liegen bevorzugt in der *syn*-Form vor. Der elektronische Einfluß der extraanularen Aminogruppe ist, wie schon bei **6** festgestellt, zu klein, um die *anti*-Form zu erzwingen. Wie durch Vergleich der Methoxy- und Aromatenabsorption von **21** mit **19** ersichtlich ist, liegt **21** ebenfalls in der *syn*-Form vor. Mit der Reduktion der Nitrogruppe zur entsprechenden Aminoverbindung **22** ergibt sich folgende Situation: Da bei der intraanular amino-substituierten Verbindung **14** das konformative Gleichgewicht so weit nach *anti* verschoben war, sollte die in der *syn*-Form isolierte Aminoverbindung **22** (**B**) eine große Tendenz zum Umklappen nach *anti* (**22A**) aufweisen. Es könnte sich bei **22** also um eine „elektronisch gespannte“ Verbindung handeln, für die bei Raumtemperatur die Aktivierungsenergie des Konformationswechsels nicht erreicht wird. Nach einstündigem Erhitzen in siedendem Mesitylen wurde dementsprechend das zweite Konformere kristallin erhalten; im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum beobachtet man hierfür eine hochfeldverschobene Methoxy-Gruppe sowie eine tieffeldverschobene Aromatenabsorption. Die benzylicischen Signale, im Falle der *syn*-Konformation (**B**) zwei AB-Systeme, absorbieren bei der *anti*-Konformation (**A**) als Singulets. Gerade letzteres deutet auch auf eine mit dem Konformationswechsel verbundene Entspannung des Moleküls hin. Die gleiche Beobachtung wurde auch für die benzylicischen Signale von **15** gemacht<sup>5)</sup>: Das bevorzugte *anti*-Konformere **15A** zeigt ein Singulett; die gespannte *syn*-Form **B** ein AB-System.



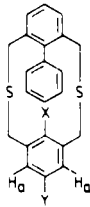
Wenn mit **22B** eine „elektronische Spannung“ zu erzielen war, so sollte dies noch mehr für das Diamin **24** gelten. Entsprechend der Hochfeldverschiebung der Aromatenprotonen liegen sowohl die Dinitroverbindung **23** als auch **24** ausschließlich als *syn*-Konformere **B** vor (vgl. auch mit **7** und **8**).

Beim Erhitzen des Diamins **24** in 1,1,2,2-Tetrachlorethan erfolgt, wie <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch beobachtet werden kann, oberhalb 150 °C rasche Konformationsumwandlung: **24B** → **24A**. Dabei werden wiederum die aromatischen Signale tieffeld-, die

der Aminogruppen hochfeldverschoben. Das *anti*-Konformere **A** wurde als Hydrochlorid zurückgewonnen und massenspektrometrisch identifiziert.

c) *Phenyl als intraanularer Substituent*

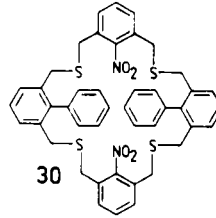
Zur Untersuchung der Konformation von intraanular phenyl-substituierten Metacyclophanen bot sich die Verbindungsreihe **4**, **25** – **29** an.



Nr	X	Y	$\delta_{H_b}$	$\delta_{H_a}$
<b>4</b>	H <sub>1</sub>	H	5.44	-
<b>25</b>	H <sub>1</sub>	NO <sub>2</sub>	6.50	7.89
<b>26</b>	H <sub>1</sub>	NH <sub>2</sub>	4.70	6.29
<b>27</b>	H <sub>1</sub>	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	5.40	6.93 <sup>a)</sup>
<b>28</b>	H <sub>1</sub>	N=N-Ph	5.93	- <sup>b)</sup>
<b>29</b>	Br	H	-	-

a) in DMSO gemessen

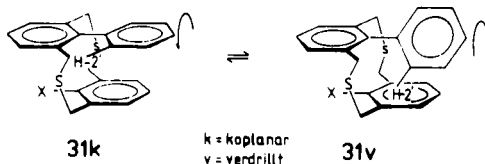
b) von arom. Absorptionen verdeckt



Das 9-Nitro-18-phenyl-2,11-dithia[3.3]metacyclophan konnte nicht erhalten werden; statt dessen wurde das Dimere **30** isoliert.

Es fällt auf, daß in allen untersuchten intraanular phenyl-substituierten [3.3]Phanen H<sub>1</sub> hochfeldverschoben ist. Dies könnte einerseits bedeuten, daß stets die *anti*-Konformation **A** bevorzugt wird, andererseits wäre es aber auch möglich, daß die H<sub>1</sub>-Abschirmung in der *syn*-Form **B** durch den gegenüberliegenden intraanularen Phenylring verursacht wird. Beim Vergleich von **25** und **26**, die in unterschiedlichen Konformationen vorliegen sollten, wird deutlich, daß die zweite Annahme eher zutreffen dürfte.

Eine merkliche Verdrillung des freien Phenylrings müßte, wie in dem *anti*-Konformeren **31v** (v von verdrillt) angedeutet, eine erhebliche Hochfeldverschiebung von 2'-H zur Folge haben. Eine solche Abschirmung wurde bei den hier untersuchten Verbindungen jedoch nicht festgestellt; sie tritt aber bei einigen anderen auf<sup>10)</sup>. Insbesondere auch bei dem *syn/anti*-Konformerenpaar **29B/29A** müßte bei Verdrillung des Phenylrestes in einer der beiden Formen eine Hochfeldverschiebung von 2'-H erkennbar sein. Da dies nicht zutrifft, kann gefolgert werden, daß der intraanulare Phenylring in einer nur wenig verdrillten Lage **31k** (k von koplanar) vorliegt.



Demgegenüber ergab die Röntgenstrukturanalyse des analogen nitro-substituierten Metacyclophans **13**, daß die Nitrogruppe um 45° aus der Ebene herausgedreht ist<sup>7)</sup>. Es wird noch einer Reihe von Röntgenstrukturuntersuchungen bedürfen, um die konformativen Verhältnisse in jenen Fällen zu klären, in denen die Kernresonanz keine eindeutige Zuordnung ermöglicht.

#### d) Zur Kinetik der Konformationsumwandlungen von **22** und **24**

Kinetiken der *syn/anti*-Konformationsumwandlungen von Metacyclophanen sind bisher mangels geeigneter Verbindungen noch wenig untersucht worden<sup>11)</sup>, obwohl sie Rückschlüsse auf die sterische Beeinflußbarkeit des Ringumwandlungsprozesses zulassen und Aussagen über den relativen Raumbedarf<sup>12)</sup> der intraanularen Substituenten ermöglichen.

Vorversuche mit **22B** und **24B** hatten ergeben, daß die gewünschten Konformationsumwandlungen irreversibel und vollständig ablaufen; sie sind nicht von nennenswerten Nebenreaktionen begleitet<sup>13)</sup>.

Um einen Vergleich der Meßergebnisse zu gestatten, wurde in beiden Fällen exakt gleich vorgegangen: Eine Lösung der Substanz in 1,1,2,2-Tetrachlorethan wurde bei Raumtemperatur <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch geprüft und dann in den auf 160 °C vorgeheizten Probenkopf eingebracht. Mit Hilfe weiterer Messungen wurde das Fortschreiten der Umlagerung direkt verfolgt<sup>14)</sup>.

Aus der zeitlichen Abnahme der Konzentration von **22B** und **24B**, die jeweils auf eine Kinetik 1. Ordnung hinweist, wurden die Geschwindigkeitskonstanten  $k$  ( $0.53$  und  $1.41 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) und die freien Aktivierungsenthalpien  $\Delta G^\ddagger$  ( $135$  und  $131 \text{ kJ/mol}$ ) der Umlagerung erhalten<sup>15)</sup>. Der Austausch einer Amino- gegen eine Methoxy-Gruppe führt also zu einer Umwandlungshemmung um einen Faktor von etwa 2.7.

### 3. Schlußfolgerungen

Aus den Konformationsstudien leiten wir folgende Regeln zur Konformationseinstellung von Dithia[3.3]metacyclophanen ab:

a) Dithia[3.3]metacyclophane *ohne intraanulare Substituenten* liegen bevorzugt *syn* vor; die *anti*-Form ist i. allgem. energetisch ungünstiger. Elektronische Einflüsse von außen reichen normalerweise nicht aus, um einen Konformationswechsel zu bewirken.

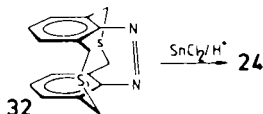
b) *Intraanulare Substituenten* führen zur Destabilisierung der *syn*- und zur Stabilisierung der *anti*-Form.

c) *Sterischer Einfluß*: Die Destabilisierung der *syn*-Form wächst mit der Verzerrung des Cyclophanringes.

d) *Elektronischer Einfluß*: Durch intraanulare Substituenten destabilisierte Metacyclophane werden in ihrer Konformation durch elektronisch wirksame Substituenten beeinflusst: Intraanular und elektronisch wirksamer Substituent können identisch sein; der elektronische Einfluß kann aber auch von außen erfolgen. Elektronenziehende Substituenten stabilisieren in der Regel die *syn*-Form, elektronenschiebende die *anti*-Form.

### 4. 2,11-Dithia-19,20-diaza[3.2.3](1,2,3)cyclophan (32)

Reduktion der *syn*-Dinitroverbindung **23** mit  $\text{LiAlH}_4$  führt zu dem „intraanular azo-substituierten“ [3.2.3](1,2,3)Phan **32**<sup>16)</sup>, dessen versuchte Benzidin-Umlagerung zu einem Diamin führt, das mit dem durch Reduktion von **23** gewonnenen **24** identisch ist und dementsprechend als *syn*-Konformer vorliegt. Die *syn*-Form von **32** ergibt sich aus der Hochfeldverschiebung der Aromatenprotonen, aus der kurzwelligen UV-Absorption ( $\lambda_{\text{max}} < 250 \text{ nm}$ ) und aus der *syn*-Anordnung von **24**.



Eine gleichartige Umsetzung von **7**, die zum analogen [3.2.3](1,3,5)Phan führen sollte, ist bisher nicht gelungen.

## Experimenteller Teil

*Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Thiole:* 10.0 mmol des Dibromids [1,3-Bis(brommethyl)-5-nitrobenzol<sup>17)</sup>, 1,3-Bis(brommethyl)-5-(phenylazo)benzol<sup>10)</sup>, 1,3-Bis(brommethyl)-2-methoxybenzol<sup>8b)</sup>, 1,3-Bis(brommethyl)-2-nitrobenzol<sup>7a)</sup>, 2-Brom-1,3-bis(brommethyl)benzol<sup>18)</sup>, 2,6-Bis(brommethyl)biphenyl<sup>7a)</sup>] werden in 20 ml DMSO bei 0°C mit 2.3 g (30.0 mmol) Thioharnstoff versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird 10 h, und nach Zugabe von 80 ml eiskalter, 10proz. Natronlauge 2 h gerührt. Nach Zugabe von 300 ml Wasser wird 30 min gerührt, filtriert und unter Eiskühlung mit verd. Salzsäure vorsichtig angesäuert. Die Thiole fallen durchweg kristallin an und werden nur zu analytischen Zwecken weiter gereinigt.

**2,6-Biphenylbis(methanthiol)**<sup>7a)</sup>: Schmp. 65 – 68°C (Ethanol) (Lit.-Schmp. 64 – 66°C), Ausb. 98%.

**5-(Phenylazo)-1,3-benzolbis(methanthiol)** siehe Lit.<sup>10)</sup>. **5-Nitro-1,3-benzolbis(methanthiol)**, **2-Methoxy-1,3-benzolbis(methanthiol)** und **2-Nitro-1,3-benzolbis(methanthiol)** siehe Lit.<sup>7c)</sup>.

*Cyclisierungsreaktionen:* Die Cyclisierungen werden unter Verwendung einer Verdünnungsapparatur<sup>9)</sup> durch äquimolares Zutropfen der Komponenten zum siedenden Lösungsmittel innerhalb von 8 h durchgeführt; nach Beendigung des Zutropfens läßt man weitere 2 h unter Rückfluß sieden. Die jeweiligen Reaktionsbedingungen sind in Tab. 1 aufgeführt.

*Allgemeines Verfahren zur Reduktion der Nitro- zu den Aminoverbindungen:* Die beschriebene Methode<sup>19)</sup> wurde folgendermaßen modifiziert: 50 ml 15proz. Titan(III)-chlorid-Lösung werden i. Wasserstrahlvak. bei 100°C zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird nach Belüften mit Stickstoff in 30 ml Ethanol und 20 ml Benzol aufgenommen. Dazu gibt man eine Lösung von 2.0 mmol der Nitroverbindung (bzw. 1.0 mmol Dinitroverbindung) in 30 ml Benzol (**7** und **23** werden in DMF gelöst) und rührt unter Luftausschluß 24 h bei Raumtemp. Die violette Lösung wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit Wasser und Ether aufgenommen. Unter Eiskühlung versetzt man bis zur alkalischen Reaktion mit halbkonz. Natronlauge. Die wäßrige Phase wird 6 - 8mal mit Ether extrahiert, die vereinigten Etherextrakte werden mit Wasser neutral gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und i. Vak. unter Zusatz von Toluol oder Ethanol langsam eingengt. Die auskristallisierenden Amine sind meist analysenrein. Bezeichnungen, Ausbeuten, physikalische Daten und Analysen siehe Tab. 2.

*Ausfällen von 27:* In eine Lösung von 100 mg (0.28 mmol) **26** in 10 ml Benzol wird trockenes HCl-Gas eingeleitet. Bezeichnung, physikalische Daten und Analyse siehe Tab. 2.

*Reduktion von 23 zu 32:* 1.00 g (2.76 mmol) **23** in 100 ml Ether/Benzol werden zu 3.00 g LiAlH<sub>4</sub> in 30 ml Ether bei Raumtemp. getropft. Man rührt mehrere h, filtriert, engt das Lösungsmittel i. Vak. ein und chromatographiert über Kieselgel/Chloroform. Bezeichnung, Ausbeute, physikalische Daten und Analyse siehe Tab. 2.

Tab. 1. Edukte, Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung der dargestellten [3.3]Phane

Nr.	Ausgangsverbindungen a)	Ansatzgröße [mmol]	Komponentenzahl [C] <sup>b)</sup>	Vorgelegtes Solvens (1 l)	Chromatographie an Kieselgel mit (Kristallisation aus Solvens)
7	1,3-Bis(brommethyl)-5-nitrobenzol	10	3	Ethanol	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
19	1,3-Bis(brommethyl)-5-nitrobenzol	10	3	Ethanol/Benzol (1:1)	(Essigester/Ethanol)
21	1,3-Bis(brommethyl)-2-nitrobenzol	10	2	Ethanol/Benzol (1:1)	(Essigester)
23	1,3-Bis(brommethyl)-2-nitrobenzol	10	3	Ethanol	(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
25	1,3-Bis(brommethyl)-5-nitrobenzol	10	3	Ethanol/Benzol (4:1)	(Toluol/Petrolether 100 – 140 °C)
28	1,3-Bis(brommethyl)-5-(phenylazo)benzol	10	3	Ethanol	CHCl <sub>3</sub>
29 A/B	2-Brom-1,3-bis(brommethyl)benzol	7.5	2	Ethanol/Benzol (3:1)	CCl <sub>4</sub>

a) Jeweils unter Zusatz der äquimolaren Menge KOH. – b) 2C-VP: Das Dibromid wird in 250 ml Benzol gelöst; Dithiol und Base werden gemeinsam in einem Gemisch aus 100 ml Benzol, 145 ml Ethanol und 5 ml Wasser gelöst. 3C-VP: Das Dibromid wird in 250 ml Benzol gelöst; das Dithiol (in 100 ml Benzol/150 ml Ethanol) und die Base (in 95 ml Ethanol/5 ml Wasser) werden getrennt zugegeben.

Tab. 2. Bezeichnungen, Ausbeuten, physikalische Daten und Analysen der dargestellten neuen Verbindungen

Nr.	Bezeichnung	Ausb. [%]	Schmp. [°C] (Solvens)	Summenformel (Molmasse)	M <sup>⊕</sup> (δH <sub>i</sub> )	Analyse bzw. hochaufgelöstes MS
7	6,15-Dinitro-2,11-dithia[3.3]metacyclophan	28	300 – 303 (DMF)	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (362.5)	362 (7.49)	Ber. 53.04 3.87 7.73 Gef. 53.27 3.87 7.48
8	6,15-Diamino-2,11-dithia[3.3]metacyclophan	67	163 – 165 (Essigester/Toluol)	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (302.5)	302	Ber. 63.58 5.96 9.27 Gef. 63.31 6.02 8.99
19	9-Methoxy-15-nitro-2,11-dithia[3.3]metacyclophan	53	215 – 220 (Essigester/Ethanol)	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (347.5)	347 (7.42)	Ber. 58.79 4.90 4.03 Gef. 58.61 4.87 3.95
20	15-Amino-9-methoxy-2,11-dithia[3.3]metacyclophan	78	190 – 193 (Toluol/Ethanol)	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> NOS <sub>2</sub> (317.5)	317 (6.5)	Ber. 64.35 5.68 4.41 Gef. 64.15 5.94 4.33

Tab. 2. (Fortsetzung)

Nr.	Bezeichnung	Ausb. [%]	Schmp. [°C] (Solvens)	Summenformel (Molmasse)	M <sup>(c)</sup> ( $\delta H_1$ )	Analyse bzw. hochaufgelöstes MS C H N
21	9-Methoxy-18-nitro-2,11-dithia[3.3]-metacyclophan	34	270–275 (Essigester)	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (347.5)	347	Ber. 58.79 4.90 4.03 Gef. 58.10 4.62 3.93
22A	<i>anti</i> -9-Amino-18-methoxy-2,11-dithia[3.3]metacyclophan	90	170–175 (Mesitylen)	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> NOS <sub>2</sub> (317.5)	317	Ber. 64.35 5.68 4.41 Gef. 64.62 5.96 3.95
22B	<i>syn</i> -9-Amino-18-methoxy-2,11-dithia[3.3]metacyclophan	73	225–228 (Toluol/Essigester)	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> NOS <sub>2</sub> (317.5)	317	Ber. 64.35 5.68 4.41 Gef. 64.34 6.00 4.11
23	9,18-Dinitro-2,11-dithia[3.3]metacyclophan	35	295–309 (Zers.; CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (362.5)	362	Ber. 53.04 3.87 7.73 Gef. 53.30 3.87 7.89
24A	<i>anti</i> -9,18-Diamino-2,11-dithia[3.3]-metacyclophan	– a)	170–175 (Zers.)	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (1-2 HCl)	302	Ber. 302.0911 <sup>b)</sup> Gef. 302.0924
24B	<i>syn</i> -9,18-Diamino-2,11-dithia[3.3]-metacyclophan	53	227–234 (Toluol/Ether)	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (302.5)	302	Ber. 63.58 5.96 9.27 Gef. 63.47 6.10 9.14
25	6-Nitro-18-phenyl-2,11-dithia[3.3]-metacyclophan	41	173–175 (Essigester/Ethanol)	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (393.5)	393 (6.53)	Ber. 67.14 4.83 3.56 Gef. 67.14 4.97 3.56
26	6-Amino-18-phenyl-2,11-dithia[3.3]-metacyclophan	87	140–145 (Toluol/Petrolether 100–140°C)	C <sub>22</sub> H <sub>21</sub> NS <sub>2</sub> (362.6)	362 (4.7)	Ber. 72.73 5.79 3.86 Gef. 72.52 5.95 3.74
27	6-Amino-18-phenyl-2,11-dithia[3.3]-metacyclophan-hydrochlorid	95	210–215 (Benzol)	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> ClNS <sub>2</sub> (400.0)	399 (5.4)	Ber. 66.08 5.51 3.50 Gef. 65.67 5.73 3.19
28	9-Phenyl-15-(phenylazo)-2,11-dithia[3.3]metacyclophan	42	200–201 (Essigester)	C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (452.7)	452 (5.93)	Ber. 74.34 5.31 6.19 Gef. 73.89 5.26 5.95
29A	<i>anti</i> -9-Brom-18-phenyl-2,11-dithia[3.3]metacyclophan	2	203–210 (Petrolether 100–140°C)	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> BrS <sub>2</sub> (427.6)	427	Ber. 61.83 4.45 Gef. 61.28 4.34
29B	<i>syn</i> -9-Brom-18-phenyl-2,11-dithia[3.3]metacyclophan	2	178–179 (Petrolether 100°C)	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> BrS <sub>2</sub> (427.6)	427	Ber. 61.83 4.45 Gef. 61.70 4.52
30	9,27-Dinitro-18,36-diphenyl-2,11,20,29-tetra[3.3.3.3]metacyclophan	25	214–216 (Essigester)	C <sub>44</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>4</sub> (787.1)	786	Ber. 67.14 4.83 3.56 Gef. 67.83 5.10 3.68
32	2,11-Dithia-19,20-diaza[3.2.3]-(1,2,3)cyclophan	30	210–211 (CHCl <sub>3</sub> /Ethanol)	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (298.4)	298	Ber. 64.43 4.70 9.40 Gef. 64.65 4.63 9.25

a) Ausfällen von **24A** mit HCl-Gas aus einer Probe von **24B** nach <sup>1</sup>H-NMR-geprüfter thermischer Umwandlung. – b) Zur Bestimmung des R<sub>F</sub>-Wertes: **24A** wird mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und verd. Natronlauge versetzt; R<sub>F</sub> = 0.54 (CHCl<sub>3</sub>). Zum Vergleich: R<sub>F</sub> von **24B** unter gleichen Bedingungen: 0.49 (CHCl<sub>3</sub>).



Versuche zur Benzidin-Umlagerung von **32**; Umsetzung von **32** zu **24**: Eine Lösung von 298 mg (1.0 mmol) der Azoverbindung **32** in 50 ml Ethanol/THF (1:1) wird bei Raumtemp. unter Rühren tropfenweise mit einer 0.25 M Zinn(II)-chlorid-Lösung in 25proz. Salzsäure bis zur Entfärbung versetzt. Dann wird unter Eiskühlung mit 2 N NaOH neutralisiert und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mehrfach extrahiert. Die organische Phase wird mehrfach mit halbkonz. Natronlauge und Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und nach Einengen i. Vak. an Kieselgel mit Methanol gereinigt. Das so gewonnene **24** erwies sich nach Schmp., NMR, DC und Massenspektrum als identisch mit dem durch Reduktion von **23** gewonnenen **24**.

- 1) Übersicht: F. Vögtle und L. Rossa, *Angew. Chem.* **91**, 534 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 515 (1979).
- 2) Vgl. z. B. W. Wieder, R. Nätscher und F. Vögtle, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 924.
- 3) W. Anker, G. W. Bushnell und R. H. Mitchell, *Can. J. Chem.* **57**, 3080 (1979).
- 4) P. H. Anderson und V. Boekelheide, *J. Org. Chem.* **38**, 3928 (1973).
- 5) R. H. Mitchell und V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1547 (1974).
- 6) V. Boekelheide, I. D. Reingold und M. Tuttle, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 406.
- 7) 7a) F. Vögtle, J. Grütze, R. Nätscher, W. Wieder, E. Weber und R. Grün, *Chem. Ber.* **108**, 1694 (1975). – 7b) D. Kamp und V. Boekelheide, *J. Org. Chem.* **43**, 3470 (1978), dort weitere Literaturhinweise. – 7c) K. Böckmann, Dissertation, Univ. Bonn 1980.
- 8) 8a) F. Vögtle und L. Schunder, *Chem. Ber.* **102**, 2677 (1969). – 8b) F. Vögtle und P. Neumann, *Tetrahedron* **26**, 5299 (1970).
- 9) 9a) F. Vögtle, *Chem. Ind. (London)* **1972**, 346 – 9b) F. Vögtle, *Chem.-Ztg.* **96**, 396 (1972); vgl. auch E. Hammerschmidt und F. Vögtle, *J. Chem. Res. S* **1980**, 192; *M* **1980**, 2776.
- 10) K. Böckmann und F. Vögtle, *Chem. Ber.* **114**, 1048 (1981), vorstehend.
- 11) Vgl. hierzu H. A. Staab, C. P. Herz, A. Döhling und C. Krieger, *Chem. Ber.* **113**, 241 (1980).
- 12) H. Förster und F. Vögtle, *Angew. Chem.* **89**, 443 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 429 (1977).
- 13) Erst nach längerem Erhitzen einer Lösung des Diamins **24** zeigte sich dünnschichtchromatographisch eine beginnende Zersetzung der Substanz.
- 14) Da nicht ermittelt wurde, in welcher Zeit die Probe auf die eingestellte Temperatur gebracht wird, sind die ersten Meßwerte mit einem gewissen Fehler belastet.
- 15) K. J. Laidler, *Reaktionskinetik I*, Bd. I, Hochschultaschenbücher, Bibliographisches Institut, Mannheim/Wien/Zürich 1970.
- 16) Andere (1,2,3)Phane: a) B. A. Hess jr., A. S. Bailey und V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2746 (1967); b) H. A. Staab, C. P. Herz und A. Döhling, *Chem. Ber.* **113**, 233 (1980).
- 17) F. Vögtle und K. Böckmann, *Chem. Ber.* **112**, 1400 (1979).
- 18) F. Vögtle, *Chem. Ber.* **102**, 1784 (1969).
- 19) E. Weber, W. Wieder und F. Vögtle, *Chem. Ber.* **109**, 1002 (1976).