

# Helicale und planarchirale Pyridinophane – Neue Synthesemethodik und Struktur-Chiroptik-Beziehungen

Klaus Jürgen Przybilla und Fritz Vögtle\*

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

Eingegangen am 19. August 1988

**Keywords:** Circular dichroism / Helical molecules / [2.2]Metacyclophanes / Oxa[2.2]metacyclophane / [2.2]Pyridinophanes

Eine neue Zweistufensynthese zu den stark ringgespannten, helicalen Oxa[2.2]phanen **1–5** und eine systematische Reihe neuer strukturisomerer (2,4)-Pyridinophane (**6–10**) werden vorgestellt. Die Energiebarrieren für die Ringinversion der intermediären [3.2]Phane und die Racemisierungskinetik der [2.2]Phane werden gemessen. Racematspaltungen bzw. -anreicherungen gelingen durch HPLC an Cellulose-tris(3,5-dimethylphenyl)carbamate und Poly(triphenylmethyl-methacrylat). Die Circular dichroismen der strukturisomeren Zehnringe und der protonierten Pyridinium-Verbindungen werden gemessen. Die Auswirkung der Chromophor-Orientierung auf den Circular dichroismus wird vergleichend erörtert.

## Helical and Planar-chiral Pyridinophanes – A New Synthesis and Structure/Chiroptic Relationships

A new two-step synthesis for the strained helical oxa[2.2]phanes **1–5** and for a systematic series of novel structural isomeric (2,4)-pyridinophanes (**6–10**) is presented. The energy barriers for ring inversion of some intermediate [3.2]phanes and the kinetics of racemization of the [2.2]phanes are determined. Separation and enrichment of enantiomers is achieved by HPLC on cellulose tris(3,5-dimethylphenyl)carbamate and poly(triphenylmethyl-methacrylate), resp. The circular dichroism curves of the isomers are compared with those of the corresponding protonated pyridinium compounds. The influence of the chromophor orientation on the circular dichroism is discussed.

[2.2]Metacyclophane eignen sich als Modellverbindungen für das Studium des Circular dichroismus<sup>1)</sup>. Die Starrheit des Molekülgerüsts garantiert eine hohe Enantiomerenstabilität ( $\Delta G^* > 120$  kJ/mol) und eine definierte starre Kon-

formation in Lösung, die weitgehend den Strukturdaten für den Kristall entspricht. Absolute Konfigurations-/Konformationsanalysen der chiralen [2.2]Metacyclophane durch anomale Dispersion bei der Röntgenbeugung erlauben eine Überprüfung der aus dem Circular dichroismus gezogenen stereochemischen Rückschlüsse. Das Konzept der starren räumlichen Verklammerung zweier inhärent achiraler, chiral gestörter Chromophorteile erlaubt interessante Fragestellungen, die zur Klärung des Phänomens optischer Aktivität, aber auch zum besseren Verständnis transannularer elektronischer Effekte und der spektroskopischen Eigenschaften der vorliegenden Chromophore führen.

Schlögl und Lehner haben den Circular dichroismus *planarchiraler* mono- und disubstituierter carbacyclischer [2.2]-Metacyclophane systematisch untersucht<sup>1)</sup>. Unsere eigenen Arbeiten an *helicalen*, in den Brücken substituierten [2.2]-Phanen sollten den Einfluß der Heteroatome und der helicalen Verdrillung der Aromatenebenen auf den Circular dichroismus aufzeigen<sup>2)</sup>.

In Abb. 1 stellen wir eine neue Familie helical- und planarchiraler Pyridinophane **1–9** vom [2.2](1,3)Phan-Typ vor<sup>3)</sup>, der folgende Fragestellungen zugrundeliegen:

a) Welchen Einfluß hat die Chromophor-Orientierung auf den Circular dichroismus von [2.2]Phanen der Typen **1–4** und **6–8**?

b) Wie unterscheiden sich die Benzol- und Pyridin-Aromaten in ihrer Wechselwirkung mit sich selbst und dem jeweils anderen Aromaten?

c) Wie verändern sich die Circular dichroogramme, wenn der  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Pyridin-Chromophors durch Protonieren unterdrückt wird?

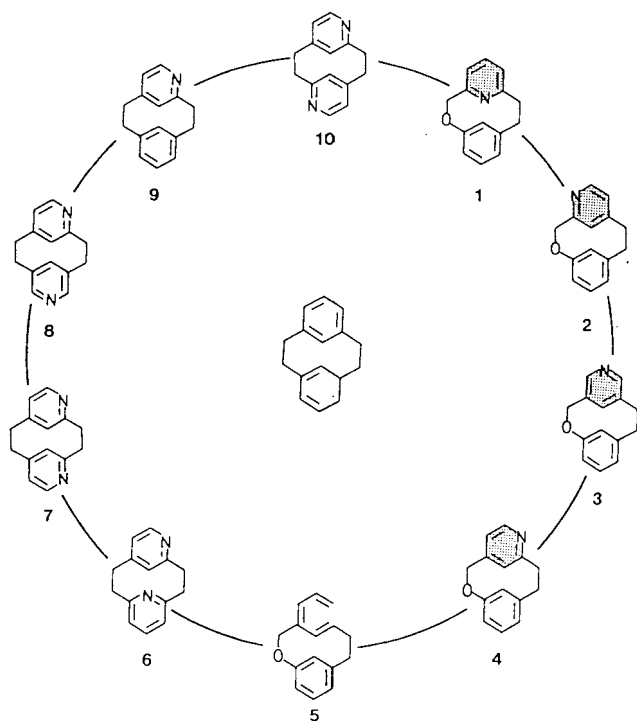
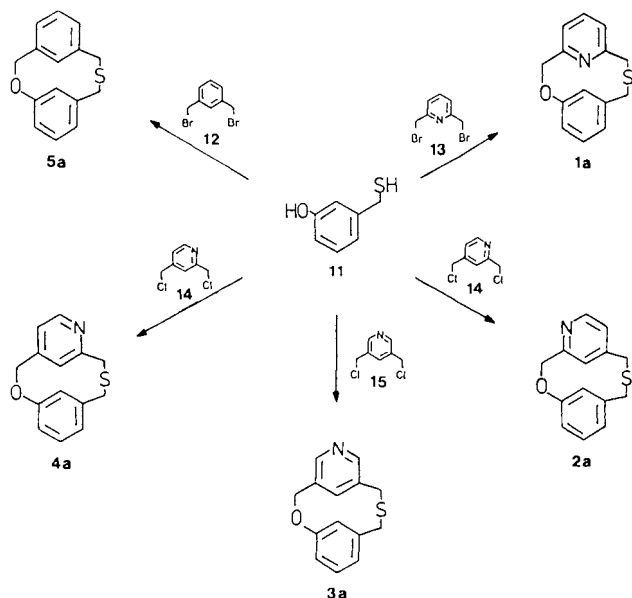


Abb. 1. Neue helicale und planarchirale [2.2]Phane **1–9** (in der Kreismitte der „Stammbaum-Kohlenwasserstoff“ [2.2]Metacyclophan)

d) Welchen Einfluß hat das Heteroatom Sauerstoff auf den Cotton-Effekt (Vergleich **2**, **4** mit **9**)?

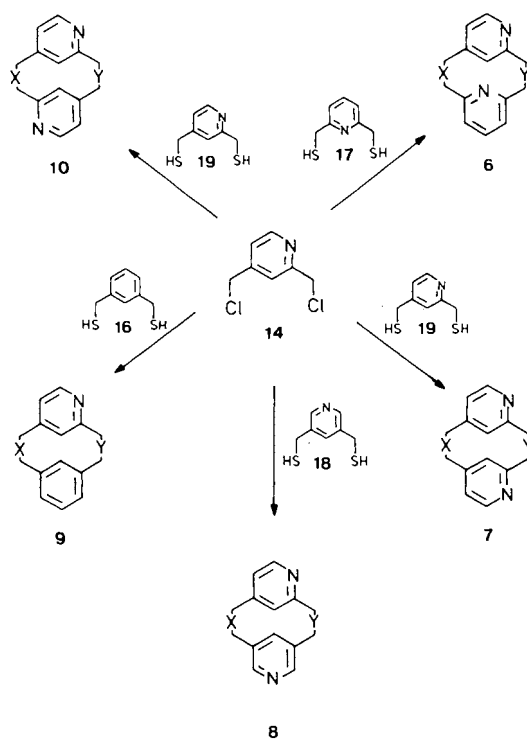
### 1. Synthesen

Für die Oxa[2.2]phane haben wir eine neue, ergiebige, auf Heteroarene allgemein anwendbare Zweistufensynthese entwickelt: Ein Bis(halogenmethyl)-substituiertes Aren oder Heteroarene wird mit 3-(Mercaptomethyl)phenol (**11**) unter Verdünnungsprinzip-Bedingungen<sup>4)</sup> und Caesium-Assistenz<sup>5)</sup> in Ethanol in guten Ausbeuten zu den [3.2]Phanen (**1a**–**5a**) als Vorstufen cyclisiert.



Anschließende photochemische Desulfurierung mit  $P(OMe)_3$  oder  $P(OEt)_3$ <sup>6)</sup> führt in Anbetracht der hohen Ringspannung des entstehenden bisher engsten [2.2]Phan-Rings zu bemerkenswerten Ausbeuten (bis zu 40%) zu den ringeren Produkten **1**–**5**. Die 2,11-Dithia[3.3]phane **16**–**19** wurden aus den Bis(mercaptomethyl)arenen **16**–**19** und 2,4-Bis(chlormethyl)pyridin (**14**) ebenfalls in Ethanol unter Verdünnungsprinzip-Bedingungen<sup>4)</sup> und Cäsium-Assistenz<sup>5)</sup> erhalten. Die Sulfon-Pyrolyse von **8a** und **9a** führte in nur 2% Ausbeute<sup>7)</sup> zu den Kohlenwasserstoffen **8** und **9**; die photochemische Extrusion ergibt im Vergleich dazu im Falle von **9** immerhin 17%.

Die photochemische Schwefel-Extrusion führt trotz intensiver Bestrahlung mit einer 600-W-Quecksilber-Hochdruckdampflampe (19 h, 30°C) nicht zu einer quantitativen Umsetzung der Thiaphane. Abhängig vom Stoffmengeninsatz variiert der Umsatz zwischen 50–90%. Im Falle der Dithia-Verbindungen **6a**–**10a** werden in der Regel auch die Monosulfide **6b, c**–**9b, c** und **10b** isoliert. Eine längere Bestrahlungszeit führt aber nicht zu höheren Ausbeuten, weil die [2.2]Metacyclophane unter diesen energischen Bestrahlungsbedingungen ebenfalls reagieren. Tab. 1 zeigt, daß Heteroaromaten zu deutlich geringeren Ausbeuten führen; die kürzlich vorgestellte reduktive N-Extrusion<sup>8)</sup> ist besonders für Heterophane eine interessante Alternative zur Sulfon-Pyrolyse und photochemischen Desulfurierung<sup>9)</sup>.



X = / Y = /	X = S Y = S	X = S Y = /	X = / Y = S
6	6a	6b	6c
7	7a	7b	7c
8	8a	8b	8c
9	9a	9b	9c
10	10a	10b	10b

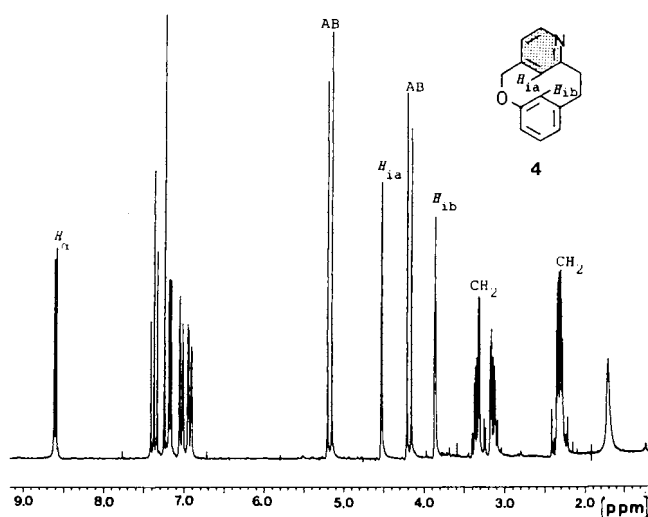
Tab. 1. Ausbeuten der photochemischen Desulfurierung in  $P(OMe)_3$  [19 h, 600 W (HQ 600), 30°C]

Verb.	Ansatzgröße [mmol]	Umsatz [%]	Ausb. [%] absol.	Ausb. [%] bezogen auf Umsatz
<b>1a</b>	3.9	46	11	25
<b>5a</b>	5.0	71	33	48
<b>7a</b>	2.0	90	4.5	5
<b>9a</b>	2.8	~ 100	17	17

### 2. Statische und dynamische <sup>1</sup>H-NMR-Messungen

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **1**–**10** zeigen für die [2.2]-Metacyclophane charakteristische Hochfeldverschiebungen intraannularer Protonen (Abb. 2). Der engeren Verklammerung der Oxa[2.2]phane **1**–**5** entspricht eine deutlich höhere Hochfeldverschiebung:  $\delta = 3.86$  ppm für **5** ist die höchste bisher bekannte  $H_i$ -Verschiebung für [2.2]Phane. Durch die konformative Fixierung spalten die Phenoxy-methylen-Protonen zum AB-System auf, die Ethano-Brücke erscheint als komplexes 4-Spin-System.

Während die [2.2]Phane keine Temperaturabhängigkeit der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zeigen, erweisen sich die [3.2]Phane als konformativ beweglich (Abb. 3). Die Ringinversionsbarrieren der [3.2]Phane **1a**–**5a** wurden über die Koaleszenz

Abb. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4** (200 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int}}$ )

der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale der  $\text{CH}_2\text{O}$ -Gruppe bestimmt, für **7b,c** und **10b** zogen wir die  $\text{CH}_2\text{S}$ -Gruppe heran. Für das 2-Thia[3.2]metacyclophan hat Sato eine Energiebarriere von 55 kJ/mol gemessen<sup>10</sup>. Die vergleichbaren 2-Thia[3.2]pyridinophane **7b,c** und **10b** zeigen eine um 23 kJ/mol höhere Barriere (Tab. 2). Diese beachtliche Erhöhung führen wir auf die veränderte Geometrie des Pyridin-Aromaten zurück. Die engere Verklammerung durch den Ring-Sauerstoff der Oxathia[3.2]phane im Vergleich zu den Thia[3.2]phanen zeigt sich in einer nochmaligen Erhöhung der Ringinversionsbarriere um 10 kJ/mol. Die vom Benzol-Ring abweichende Geometrie des Pyridins beeinflusst auch in diesem System die Ringinversionsbarriere: Die (2,4)-verklammerten Pyridinophane **2a** und **4a** zeigen im Rahmen der Meßgenauigkeit die gleichen Energiewerte wie das 1-Oxa[2.2]metacyclophan **5a**, die Barriere von **3a** (95 kJ/mol) ist um 7 kJ/mol höher als die der Strukturisomeren **2a** und **4a**. Die Moleküldynamik ist hier also eine „empfindliche Meßsonde“ für molekulare Feinstruktur.

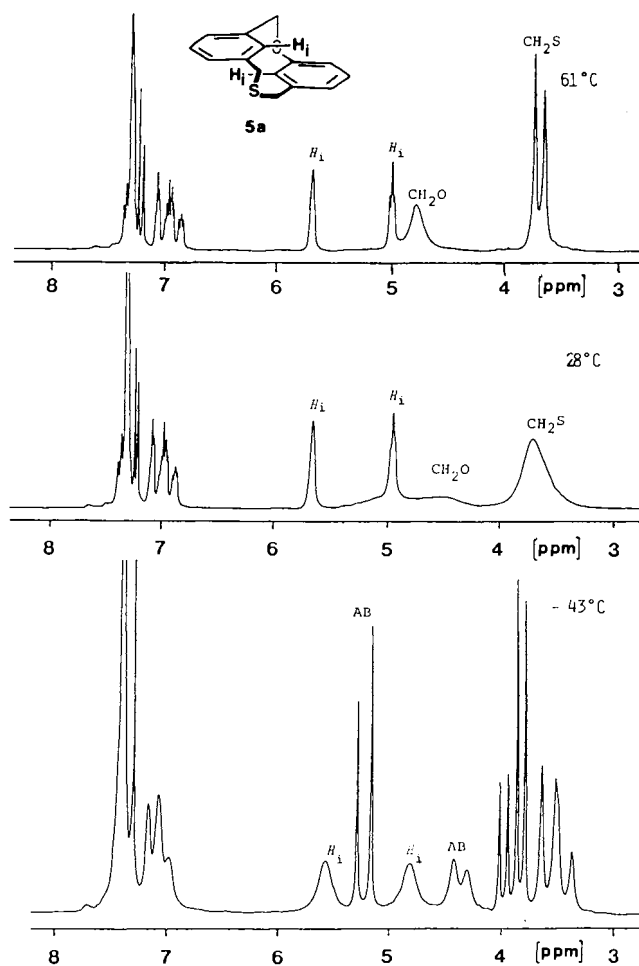
Tab. 2. Ringinversionsbarrieren für die Oxathia[2.2]phane **1a–5a** und Thia[3.2]phane **7b,c** und **10b**

	<b>1a</b>	<b>2a</b>	<b>3a</b>	<b>4a</b>	<b>5a</b>	<b>7b,c</b>	<b>10b</b>
$T_c$ [ $^\circ\text{C}$ ]	— <sup>a)</sup>	38	63	30	35	0	3
$\Delta G_{\text{INV}}^\ddagger$ [kJ/mol]	— <sup>a)</sup>	89	95	87	89	78	78

<sup>a)</sup> Bis  $-55^\circ\text{C}$  keine Koaleszenz.

### 3. Enantiomerentrennung

Die Racematspaltung von **5** gelang an Cellulose-tris(3,5-dimethylphenyl)carbammat<sup>11</sup>) als Basislinientrennung, ebenso konnte **1** durch HPLC an Poly(diphenyl-2-pyridylmethylmethacrylat)<sup>12</sup>) optisch rein gewonnen werden. Bis auf **7** konnten alle strukturisomeren Pyridinophane an Poly(triphenylmethyl-methacrylat)<sup>12</sup>) unter Zuhilfenahme eines Durchflußpolarimeters<sup>13</sup>) enantiomer angereichert werden. Die gemessenen CD-Kurven sind also nur für **1** und **5** quantifiziert, alle anderen Kurven wurden an **1** angeglichen und

Abb. 3. Temperaturabhängige  $^1\text{H-NMR}$ -Messung von **5a** in  $\text{CDCl}_3$  (90 MHz, Koaleszenztemperatur  $30^\circ\text{C}$ )

geben hinsichtlich der dichroitischen Absorption ( $\Delta\epsilon$ ) nur ein qualitatives Bild des Circulardichroismus dieser Substanzen.

### 4. Racemisierungsbarrieren

Wir haben die Racemisierungsbarrieren von **1** und **5** nach der Drehwert-Methode bestimmt. Die Energiebarriere des [2.2]Metacyclophan-4-carbonsäure-methylesters<sup>14</sup>) ist mit 131 kJ/mol Leitmarke für [2.2]Metacyclophane. Wegen des geringeren sterischen Anspruchs des freien Elektronenpaares am Stickstoff<sup>15</sup>) liegt die Barriere von **1** mit 124 kJ/mol um 7 kJ/mol niedriger. Wegen der Verengung des zehngliedrigen Rings durch das Sauerstoff-Atom ist die Barriere von **5** erhöht (132 kJ/mol).

### 5. Struktur/Chiroptik-Beziehungen

Systematische Strukturvariationen sind gängige Vorgehensweisen in der circulardichroitischen Forschung. Bisher wurden jedoch meist die Bindungsverhältnisse und/oder die elektronische Struktur und/oder das Molekülgerüst verändert. Die hier beschriebene Reihe strukturisomerer Pyridinophane **1–4** erlaubt es, unter Erhalt des starren helical-

chiralen Molekülgerüsts ausschließlich den Einfluß der Chromophor-Orientierung zu beobachten<sup>3)</sup>.

In Abb. 4 sind die CD-Spektren von **1** und **3** verglichen. Alkyl-Substitution am Pyridin-Aromaten, insbesondere unter Erhalt der Symmetrieeigenschaften des  $\pi$ -Systems, verändert die spektroskopischen Eigenschaften des Aromaten nur wenig, **1** und **3** haben also ähnliche Chromophore; sie unterscheiden sich durch einen um  $180^\circ$  gedrehten Pyridin-Aromaten. Die Lage des ersten Cotton-Effekts von **1** und **3** ist mit  $\lambda = 266$  und  $284$  nm immerhin um  $1.4$  eV verschoben. In Abb. 5 sind die Circular dichroismogramme von **2** und **4** verglichen. Die aromatischen Chromophore sind dieselben, und die Veränderung im Circular dichroismus geht ausschließlich auf deren unterschiedliche Orientierung zurück.

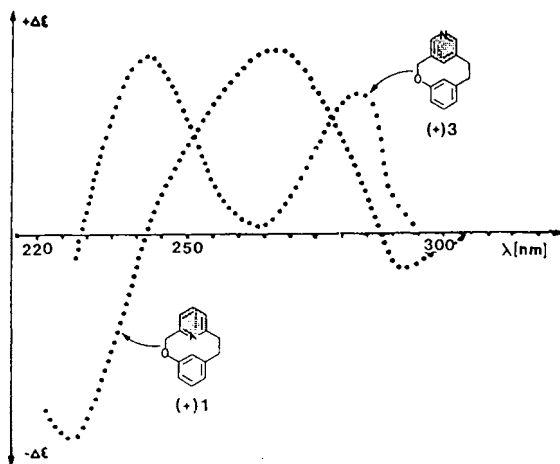


Abb. 4. CD-Spektren von (+)-**1** und (+)-**3** im Vergleich (in Methanol)

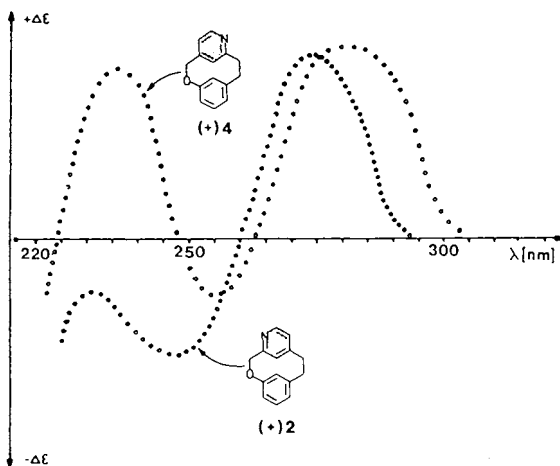


Abb. 5. CD-Spektren von (+)-**2** und (+)-**4** im Vergleich (in Methanol)

Bemerkenswerterweise kann ein Einfluß der Chromophor-Orientierung bei **8** und **6** nicht beobachtet werden (Abb. 6); im Rahmen der Meßgenauigkeit sind die Kurven gleich. Der Ersatz des Pyridin-Aromaten durch Benzol in **9** führt zu einer bathochromen Verschiebung um  $5$  nm und zum Verschwinden des ersten positiven Cotton-Effekts, den **6** und **8** bei  $\lambda = 283$  nm aufweisen (Abb. 6).

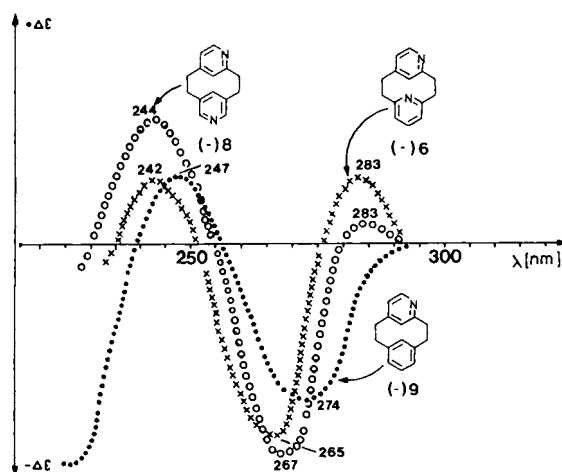


Abb. 6. CD-Spektren von (-)-**6** (× × ×), (-)-**8** (○ ○ ○) und (-)-**9** (● ● ●) im Vergleich (in Methanol)

Der Einfluß der Protonierung auf die CD-Kurven wurde schon früher diskutiert<sup>3)</sup>. Bei **2** und **4** führte sie zur Auslöschung des längerwelligen Cotton-Effekts (Verhinderung des  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs), bei **1** und **3** jedoch zu einer bathochromen Verschiebung und Bandenverbreiterung.

In Abb. 7 und 8 sind die CD-Spektren der protonierten Pyridinophane **8** und **9** mit den unprotonierten Pyridinophanen **8** und **9** verglichen. Abgesehen vom kleinen positiven Cotton-Effekt bei  $\lambda = 283$  nm erscheint das Circular dichroogramm von **8** (Abb. 7) wie ein bisigniertes Couplet<sup>16)</sup>. Die Protonierung führt zu getrennt negativen und positiven Cotton-Effekten. Bei **9** (Abb. 8) verschwindet das längerwellige negative Maximum in der protonierten Form.

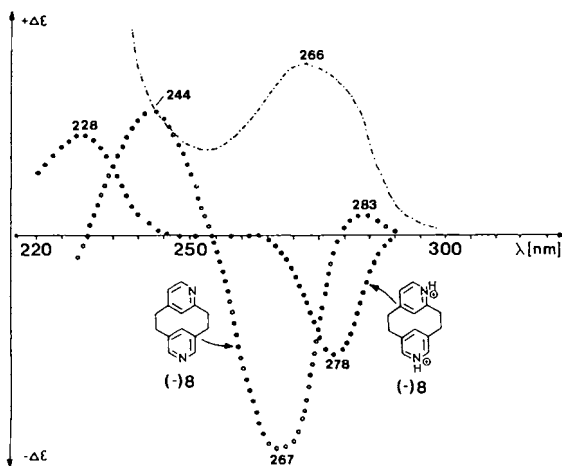


Abb. 7. CD-Spektren von (-)-**8** in Methanol (○ ○ ○) und in  $0.1$  N HCl (● ● ●); UV-Spektrum von **8** (---) in  $0.1$  N HCl

Eine Anwendung der Exciton-Chirality-Methode setzt starke spektroskopische Momente und isolierte Absorptionsbanden, die nicht mit anderen Übergängen überlappen, voraus. Die  $\alpha$ - und  $p$ -Bande des Benzol- und Pyridin-Aromaten sind also für eine Exciton-Betrachtung ungeeignet. Die Entartung der  $^1B$ -Übergänge läßt eine Festlegung der Polarisationsrichtung des Übergangs nicht zu. Trotzdem

kann in manchen Fällen die Exciton-Methode auch auf den  ${}^1\text{B}$ -Übergang angewendet werden, weil jede Polarisationsrichtung zu den gleichen stereochemischen Ergebnissen führt<sup>17)</sup>.

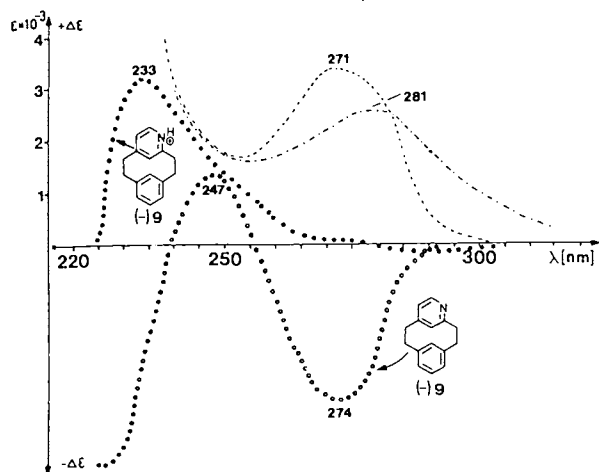


Abb. 8. CD-Spektren von  $(-)-9$  in Methanol ( $\circ \circ \circ$ ) und in 0.1 N HCl ( $\bullet \bullet \bullet$ ); UV-Spektren von  $9$  in Methanol ( $---$ ) und in 0.1 N HCl ( $- \cdot - \cdot$ )

Der Circular dichroismus der Enantiomeren von **1** und **3** wurde in Trifluorethanol mit Synchrotronstrahlung bis  $\lambda = 160$  nm gemessen. Diese helicalen Cyclophane zeigen im Vakuum-UV ein überraschend großes  $\Delta\epsilon/\epsilon$ -Verhältnis ( $\approx 1:30$ )<sup>18)</sup>. Die Möglichkeit, ohne Solvenseffekte den Circular dichroismus dieser leicht sublimierbaren Cyclophane auch in der Gasphase mit Synchrotronstrahlung bis  $\lambda = 140$  nm zu messen, werden das empirische Material für weitergehende Struktur-Chiroptik-Korrelationen bereichern.

Nachdem intraannulare Substituenten in [2.2]Phane eingeführt werden können<sup>15)</sup>, werden diese Arbeiten im Hinblick auf Störungen der elektronischen Übergänge durch intraannulare Substituenten im Circular dichroismus fortgesetzt werden.

Wir danken Prof. Y. Okamoto für die Zusendung der genannten chiralen Trennmaterien.

## Experimenteller Teil

${}^1\text{H-NMR}$ : EM-390 (90 MHz) Varian Associates; WH-90 (90 MHz) und WH-200 (200 MHz) Bruker-Physik AG; Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$  mit TMS als internem Standard. — Schmp.: Kofler-Mikroskopheiztisch der Fa. Reichert. — Säulenchromatographie: Kieselgel Silica-Woelm (0.063–0.1  $\mu\text{m}$ ), Aluminiumoxid Alumina-Woelm B, basisch, Akt.-St. 1. — Dünnschichtchromatographie: DC-Alufolien Kieselgel 60  $\text{F}_{254}$  (Merck), DC-Alufolien Aluminiumoxid 60  $\text{F}_{254}$  (Merck). — UV: Varian Cary 17. — CD: CNRS Roussel-Jouan Dichrograph III. — MS: MS-30 und MS-50 (Kratos). — Polarimeter: 241 LC (Perkin-Elmer).

*3-(Brommethyl)phenol*<sup>19)</sup>: 22.2 g (178 mmol) 3-Hydroxybenzylalkohol werden in 100 ml absol. Chloroform suspendiert. 24.2 g (9 ml, 89.0 mmol)  $\text{PBr}_3$  in 100 ml Chloroform werden langsam innerhalb von 2 h bei  $0^\circ\text{C}$  in die Vorlage getropft. Anschließend rührt man weitere 2 h bei Raumtemp., gießt auf Eis, trennt die Phasen und extrahiert die wäßrige Phase noch zweimal mit Chlo-

roform. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man aus der organischen Phase 32.0 g (96%) klares Öl, das sich unzersetzt lange Zeit im Kühlschrank aufbewahren läßt. —  ${}^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.30$  (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 6.60–7.20 (m, 4H, Aryl-H), 7.60 (s, br., 1H, OH).

*3-(Mercaptomethyl)phenol* (**11**)<sup>20)</sup>: 30.30 g (162 mmol) 3-(Brommethyl)phenol, 13.55 g (178 mmol) Thioharnstoff und 100 ml Ethanol werden 10 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 21.00 g (525 mmol) Natriumhydroxid in 100 ml Wasser wird weitere 8 h zum Sieden erhitzt. Man säuert in der Kälte mit konz. Salzsäure an und extrahiert die wäßrige Phase mit Dichlormethan. Das aus dem organischen Extrakt erhaltene Öl wird durch Säulenchromatographie gereinigt;  $R_f$ : 0.80 [ $\text{SiO}_2$ , Dichlormethan/Aceton (20:1)], Ausb. 14.0 g (61%). —  ${}^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.70$  (t,  ${}^3J = 9$  Hz, 1H, SH), 3.50 (d,  ${}^3J = 9$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 6.00 (s, br., 1H, OH), 6.40–7.30 (m, 4H, Aryl-H).

*2,4-Bis(hydroxymethyl)pyridin*<sup>21)</sup>: 19.5 g (98.0 mmol) 2,4-Pyridindicarbonsäure-dimethylester in 500 ml absol. Diethylether werden zu 7.40 g (200 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  in 200 ml Ether so getropft, daß die Lösung leicht siedet. Nach 30min. Sieden hydrolysiert man den Überschuß  $\text{LiAlH}_4$  vorsichtig tropfenweise mit Wasser, fällt die Salze durch Zugabe von 30 ml Wasser, filtriert und extrahiert den Rückstand in einer Soxhlet-Apparatur ca. 12 h mit Methanol. Nach dem Einengen erhält man 10.7 g (75%) schokoladenbraunes Pulver. —  ${}^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 4.70$  (s, br., 2H, OH), 6.20 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 7.20 (d,  ${}^3J = 9$  Hz, 1H, Pyridin- $\text{H}_\beta$ ), 7.50 (s, 1H, Pyridin- $\text{H}_\beta$ ), 8.30 (d,  ${}^3J = 9$  Hz, Pyridin- $\text{H}_\alpha$ ).

*2,4-Bis(chlormethyl)pyridin* (**14**)<sup>21)</sup>: 150 ml Thionylchlorid werden in flüssiger Luft eingefroren. Nach Zugabe von 20.0 g (144 mmol) 2,4-Bis(hydroxymethyl)pyridin wird 45 min zum Sieden erhitzt, wobei Gasentwicklung durch einen Blasenähler zu beobachten ist. Es darf keinesfalls länger erhitzt werden, da diese Chlormethyl-Verbindung wenig stabil ist. Nach dem Entfernen überschüssigen Thionylchlorids i. Vak. wird in der Kälte mit wäßriger Natronlauge versetzt und mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Nach dem Einengen des roten organischen Extrakts bleibt ein rotes Öl zurück. —  ${}^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.61$  (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 4.75 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 7.30 (dd,  ${}^3J = 6$  Hz, 1H, Pyridin- $\text{H}_\beta$ ), 7.60 (s, 1H, Pyridin- $\text{H}_\beta$ ), 8.68 (d,  ${}^3J = 6$  Hz, 1H, Pyridin- $\text{H}_\alpha$ ).

$\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}_2\text{N}$  Ber. 174.9955 Gef. 174.9955 (MS)

*2,4-Bis(mercaptomethyl)pyridin* (**19**): 14.9 g (850 mmol) **14** und 14.2 g (187 mmol) Thioharnstoff werden in 100 ml Ethanol 10 h unter Rückfluß erhitzt. Man versetzt mit 20.0 g (500 mmol) Natriumhydroxid in 100 ml Wasser und erhitzt weitere 8 h zum Sieden. Nach Ansäuern auf pH 7–8 extrahiert man mit Dichlormethan. Man erhält ein gelbliches Öl (45% Ausb.), das wegen seiner geringen Stabilität nicht destilliert wird. —  ${}^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.80$  (s, br., 2H, SH), 3.65 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 3.80 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 7.13 (d,  ${}^3J = 7$  Hz, 1H, Pyridin- $\text{H}_\beta$ ), 7.35 (s, 1H, Pyridin- $\text{H}_\beta$ ), 8.48 (d,  ${}^3J = 7$  Hz, Pyridin- $\text{H}_\alpha$ ).

$\text{C}_7\text{H}_9\text{NS}_2$  (171.3) Ber. 171.0176 Gef. 171.0185 (MS)

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Cyclisierung zu den Oxathia-[3.2]cyclophanen **1a**–**5a**: In einer 2C-VP-Apparatur<sup>22)</sup> werden in 500 ml techn. Ethanol, dem eine Spatelspitze  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  zugesetzt ist, innerhalb 9 h durch einen Dosimeter die Lösungen A (10.0 mmol Dibromid in 300 ml Ethanol) und B [1.41 g (10.0 mmol) **11** und 2.50 g (22.3 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 300 ml 85proz. Ethanol] getropft. Nach 6stdg. Rückflußsieden wird i. Vak. eingengt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen, das Salz abfiltriert und chromatographisch aufgearbeitet.  ${}^1\text{H-NMR}$ - und analytische Daten siehe Tab. 3, 4.

**10-Oxa-2-thia[3](1,3)benzeno[2](2,6)pyridinophan (1a):** Dibromid: 2.65 g 2,6-Bis(bromomethyl)pyridin (**13**). — Ausb. 815 mg (33%);  $R_f$ : 0.56 [ $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Toluol/Essigester (10:1:2)]; Schmp. 125–126°C (Cyclohexan).

**10-Oxa-2-thia[3](1,3)benzeno[2](2,4)pyridinophan (2a)** und **10-Oxa-2-thia[3](1,3)benzeno[2](4,2)pyridinophan (4a):** Dibromid: 3.80 g (21.6 mmol) **14**; die Verdünnungszeit wird entsprechend verlängert. — Gesamtausbeute 1.27 g (24%). Die Trennung erfolgt an  $\text{SiO}_2$  mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Aceton (10:1).

**2a:** Ausb. 844 mg (16.1%);  $R_f$ : 0.51; Schmp. 108°C (Methylcyclohexan).

**4a:** Ausb. 431 mg (8.2%);  $R_f$ : 0.63; Schmp. 73–74°C (Methylcyclohexan).

**10-Oxa-2-thia[3](1,3)benzeno[2](3,5)pyridinophan (3a):** Dibromid: 2.10 g (12.0 mmol) 3,5-Bis(chlormethyl)pyridin (**15**). — Ausb. 880 mg (30%);  $R_f$ : 0.68 [ $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Aceton (5:1)]; Schmp. 134–136°C (Cyclohexan).

**10-Oxa-2-thia[3,2]metacyclophan (5a)<sup>2c)</sup>:** Dibromid: 2.64 g *m*-Xylylendibromid (**12**). — Ausb. 780 mg (32%);  $R_f$ : 0.22 [ $\text{SiO}_2$ , Cyclohexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2:1)]; Öl.

**Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Cyclisierung zu den 2,11-Dithia[3,3]phanen 6a–10a:** In einer 2C-VP-Apparatur werden in 500 ml techn. Ethanol, dem eine Spatelspitze  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  zugesetzt ist, durch einen Dosimaten gleichzeitig innerhalb 9 h die Lösungen A [1.76 g (10.0 mmol) **14** in 300 ml Ethanol] und B [10.0 mmol Bis(mercaptomethyl)aromat und 2.50 g (22.3 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 300 ml 85proz. Ethanol] getropft. Nach 6stdg. Rückflusssieden wird nach dem Abkühlen i. Vak. eingengt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen, das Salz abfiltriert und chromatographisch aufgearbeitet.  $^1\text{H-NMR}$ - und analytische Daten siehe Tab. 3, 4.

**2,11-Dithia[3](2,4)pyridino[3](2,6)pyridinophan (6a):** Thiol: 1.71 g 2,6-Bis(mercaptomethyl)pyridin (**17**). — Ausb. 1.40 g (51%);  $R_f$ : 0.60 [ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ / $\text{CH}_3\text{OH}$  (100:1)]; Schmp. 174–180°C (Methylcyclohexan).

**2,11-Dithia[3](2,4)pyridino[3](4,2)pyridinophan (7a)** und **2,11-Dithia[3](2,4)pyridino[3](2,4)pyridinophan (10a):** Thiol: 1.23 g **19**.

**7a:** Ausb. 295 mg (15%);  $R_f$ : 0.44 [ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ / $\text{CH}_3\text{OH}$  (100:1)]; Schmp. 179–180°C (Aceton).

**10a:** Ausb. 295 mg (15%);  $R_f$ : 0.29 [ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ / $\text{CH}_3\text{OH}$  (100:1)]; Schmp. 159°C (Aceton).

**2,11-Dithia[3](2,4)pyridino[3](3,5)pyridinophan (8a):** Thiol: 1.60 g (9.35 mmol) 3,5-Bis(mercaptomethyl)pyridin (**18**). — Ausb. 764 mg (30%);  $R_f$ : 0.50 [ $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ / $\text{CH}_3\text{OH}$  (5:1)]; Schmp. 179–181°C (Aceton).

**2,11-Dithia[3](1,3)benzeno[3](2,4)pyridinophan (9a):** Thiol: 1.70 g 1,3-Bis(mercaptomethyl)benzol (**16**). — Ausb. 940 mg (34%);  $R_f$ : 0.50 [ $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Aceton (10:1)]; Schmp. 132–134°C (Methylcyclohexan).

**Allgemeine Arbeitsvorschrift zur photochemischen Desulfurierung zu den 1-Oxa[2,2]phanen 1–5, [2,2]Phanen 6–10 und 2-Thia[3,2]phanen 6b,c, 7b,c und 10b:** Trimethylphosphit wird über Natrium destilliert und in einem mit Parafilm abgedichteten Kolben aufbewahrt. 1.00 mmol des Thiaphans wird in 20 ml Trimethylphosphit gelöst und in einem verschlossenen 100-ml-Quarzkolben 19 h bestrahlt. Man positioniert die Quecksilber-Hochdruckdampflampe (HQ 600, 600 W) 6 cm entfernt von dem Kolben und stellt in einiger Entfernung einen Strahlenschutz auf, der die Ableitung der Wärme nicht behindern darf. Im Falle der Dithia[3,3]phane löst sich die eingewogene Menge nicht unbedingt in der angegebenen Menge

Trimethylphosphit, geht jedoch während der Bestrahlung vollständig in Lösung. Unter diesen Bestrahlungsbedingungen erwärmt sich der Kolben nur handwarm. Das Arbeiten unter Schutzgas ist nicht notwendig. Nach der Bestrahlung destilliert man das Trimethylphosphit im Wasserstrahlvak. ab. Aus dem zurückgebliebenen roten Öl entfernt man Thiophosphorsäuretrimethylester und Trimethylphosphit im Hochvakuum (0.03 Torr) durch Kondensation an einem Sublimationsfinger bei Raumtemp. Dieser Arbeitsgang ist notwendig, weil er die Geruchsbelästigung erheblich vermindert und weil sonst nach der chromatographischen Aufarbeitung nahezu alle Fraktionen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei starke Singulets ( $\delta = 3.60, 3.80$  ppm) zeigen. Trimethylphosphit ist Triethylphosphit wegen des niedrigeren Siedepunkts auch der Thioester-Verbindung vorzuziehen.  $^1\text{H-NMR}$ - und analytische Daten siehe Tab. 3, 4.

**2-Oxa[2](1,3)benzeno[2](2,6)pyridinophan (1):** Thiaphan: 950 mg (3.90 mmol) **1a**. — Ausb. 94 mg (11%, bezogen auf den Umsatz 25%);  $R_f$ : 0.66 [ $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Aceton (10:1)]; Schmp. 114–116°C (*n*-Heptan).

**2-Oxa[2](1,3)benzeno[2](4,2)pyridinophan (2):** Thiaphan: 514 mg (2.22 mmol) **2a**. — Ausb. 55 mg (12%, bezogen auf den Umsatz 22%);  $R_f$ : 0.39 [ $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Aceton (10:1)]; Schmp. 62–63°C (Methylcyclohexan).

**2-Oxa[2](1,3)benzeno[2](3,5)pyridinophan (3):** Thiaphan: 685 mg (2.81 mmol) **3a**. — Ausb. 123 mg (21%);  $R_f$ : 0.32 [ $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Aceton (10:1)]; Schmp. 122–123°C (Sublimat).

**2-Oxa[2](1,3)benzeno[2](2,4)pyridinophan (4):** Thiaphan: 200 mg (0.82 mmol) **4a**. — Ausb. 19 mg (11%, bezogen auf den Umsatz 13%);  $R_f$ : 0.35 [ $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Aceton (10:1)]; Schmp. 73–74°C (Sublimat).

**1-Oxa[2,2]metacyclophan (5)<sup>2c)</sup>:** Thiaphan: 1.213 g (5.01 mmol) **5a**. — Ausb. 355 mg (33%, bezogen auf den Umsatz 48%);  $R_f$ : 0.70 [ $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether (40–60°C) (3:2)]; Schmp. 78–79°C (Sublimat); 79–80°C (*n*-Heptan).

**[2](2,4)Pyridino[2](2,6)pyridinophan (6) sowie 2-Thia[3](2,4)pyridino[2](2,6)- und 2-Thia[3](2,6)pyridino[2](2,4)pyridinophan (6b,c):** Thiaphan: 820 mg (2.99 mmol) **6a** in 60 ml Trimethylphosphit.

**6:** Ausb. 25 mg (4%);  $R_f$ : 0.30 [ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Methanol (100:1)]; Schmp. 115–116°C.

**6b,c:** Ausb. 95 mg (13%);  $R_f$ : 0.60 [ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ / $\text{CH}_3\text{OH}$  (100:1)].

**[2](2,4)Pyridino[2](4,2)pyridinophan (7) sowie 2-Thia[3](4,2)pyridino[2](2,4)- und 2-Thia[3](2,4)pyridino[2](4,2)pyridinophan (7b,c):** Thiaphan: 547 mg (1.99 mmol) **7a**; die Bestrahlungsdauer wird auf 41 h erhöht.

**7:** Ausb. 20 mg (5%);  $R_f$ : 0.46 [ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ / $\text{CH}_3\text{OH}$  (100:1)]; Schmp. 147°C (*n*-Hexan).

**7b,c:** Ausb. 48 mg (10%);  $R_f$ : 0.42 [ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ / $\text{CH}_3\text{OH}$  (100:1)].

**[2](2,4)Pyridino[2](3,5)pyridinophan (8) sowie 2-Thia[3](3,5)pyridino[2](2,4)- und 2-Thia[3](3,5)pyridino[2](4,2)pyridinophan (8b,c)<sup>7)</sup>:** Thiaphan: 700 mg (2.55 mmol) **8a** in 50 ml Trimethylphosphit; die Bestrahlungsdauer wird auf 36 h erhöht. Da die [3,2]Phane und das [2,2]Phan ähnliches Laufverhalten zeigen, erfolgt die Trennung und Reinigung durch fraktionierte Kristallisation aus *n*-Hexan, Sublimation und HPLC.

**8:** Ausb. 25 mg (4%);  $R_f$ : 0.46 [ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ / $\text{CH}_3\text{OH}$  (100:1)]; Schmp. 145°C (Lit.<sup>7)</sup> 147–148°C).

**8b,c:** Ausb. 35 mg (6%);  $R_f$ : 0.46 [ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ / $\text{CH}_3\text{OH}$  (100:1)].

Helicale und planarchirale Pyridinophane

[2]-(1,3)Benzeno[2]-(2,4)pyridinophan (9)<sup>7)</sup>: Thiaphan: 770 mg (2.82 mmol) **9a** in 25 ml Trimethylphosphit. — Ausb. 100 mg (17%); *R<sub>f</sub>*: 0.27 [SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Aceton (10:1)], Schmp. 109–110°C (Sublimat), 110–117°C (*n*-Hexan) (Lit.<sup>7)</sup> 113–115°C).

Tab. 3. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der 10-Oxa-2-thia[3.2]phane **1a–5a**, 2,11-Dithia[3.3]phane **6a–10a**, 2-Thia[3.2]phane **6b, c, 7b, c, 8b, c, 10b, 1-Oxa[2.2]phane 1–5** und [2.2]Phane **6–10**

Nr.	<sup>1</sup> H-NMR (90 MHz, CDCl <sub>3</sub> )	<sup>13</sup> C-NMR (90 MHz, CDCl <sub>3</sub> )
<b>1a</b> <sup>a)</sup>	25°C: 3.95 (s, 2H, CH <sub>2</sub> S), 4.05 (s, 2H, CH <sub>2</sub> S), 5.33 (s, 2H, CH <sub>2</sub> O), 6.51–7.64 (m, 7H, Aryl-, Pyridin-H)	
<b>2a</b>	-50°C: 3.35–4.01 (4d, 2 AB-Systeme, 4H, CH <sub>2</sub> S), 4.51 (d, <sup>2</sup> J= 11.5 Hz, 1H, CH <sub>2</sub> O), 5.06 (s, breit, H <sub>1</sub> ), 5.30 (d, <sup>2</sup> J= 11.5 Hz, 1H, CH <sub>2</sub> O), 5.50 (s, breit, H <sub>1</sub> ), 6.89–7.52 (m, breit, 4H, Aryl-H, H3-Pyridin), 8.61 (d, <sup>3</sup> J= 4 Hz, 2H, H2-Pyridin) 50°C: 3.62 (s, breit, 2H, CH <sub>2</sub> S), 3.73 (s, breit, 2H, CH <sub>2</sub> S), 4.91 (s, sehr breit, 2H, CH <sub>2</sub> O), 5.26 (t, <sup>4</sup> J= 2.5 Hz, H <sub>1</sub> ), 5.75 (s, breit, H <sub>1</sub> ), 6.88–7.41 (m, 4H, Aryl-H, H3-Pyridin), 8.54 (d, <sup>3</sup> J= 5 Hz, 1H, H2-Pyridin)	
<b>3a</b>	-50°C: 3.44–4.11 (4d, 2 AB-Systeme, 4H, CH <sub>2</sub> S), 4.36 (d, <sup>2</sup> J= 12 Hz, 1H, CH <sub>2</sub> O), 5.11 (s, breit, H <sub>1</sub> ), 5.30 (d, <sup>2</sup> J= 12 Hz, 1H, CH <sub>2</sub> O), 5.65 (s, breit, H <sub>1</sub> ), 7.02–7.53 (m, 3H, Aryl-H), 8.53 (d, 2H, H2-Pyridin) 63°C: 3.76 (s, breit, 4H, CH <sub>2</sub> S), 4.86 (sehr breiter Berg, 2H, CH <sub>2</sub> O), 5.21 (t, <sup>4</sup> J= 2.5 Hz, H <sub>1</sub> ), 5.86 (t, <sup>4</sup> J= 2.5 Hz, H <sub>1</sub> ), 6.92–7.45 (m, 3H, Aryl-H), 8.51 (d, <sup>4</sup> J= 2.5 Hz, 2H, H2-Pyridin)	
<b>4a</b>	-50°C: 3.43–4.15 (4d, 2 AB-Systeme, 4H, CH <sub>2</sub> S), 4.45 (d, <sup>2</sup> J= 11.5 Hz, 1H, CH <sub>2</sub> O), 5.10 (s, breit, H <sub>1</sub> ), 5.16 (d, <sup>2</sup> J= 11.5 Hz, 1H, CH <sub>2</sub> O), 5.56 (s, breit, H <sub>1</sub> ), 6.98–7.50 (m, breit, 4H, Aryl-H, H3-Pyridin), 8.62 (d, <sup>3</sup> J= 4 Hz, 1H, H2-Pyridin) 50°C: 3.80 (s, breit, 4H, CH <sub>2</sub> S), 4.75 (sehr breiter Berg, 2H, CH <sub>2</sub> O), 5.47 (2 H <sub>1</sub> ), 6.938–7.45 (m, 4H, Aryl-H, H3-Pyridin), 8.58 (d, <sup>3</sup> J= 5 Hz, 1H, H2-Pyridin)	
<b>5a</b>	-43°C: 3.30–4.08 (4d, <sup>2</sup> J= 6 Hz, <sup>2</sup> J= 10.8 Hz, 2 AB-Systeme, 4H, CH <sub>2</sub> S), 4.37 (d, <sup>2</sup> J= 11.4 Hz, 1H, AB-System, CH <sub>2</sub> O), 4.81 (s, breit, H <sub>1</sub> ), 5.21 (d, <sup>2</sup> J= 11.4 Hz, 1H, AB-System, CH <sub>2</sub> O), 5.54 (s, breit, H <sub>1</sub> ), 6.88–7.56 (m, 6H, Aryl-H) 61°C: 3.68 (s, 2H, CH <sub>2</sub> S), 3.77 (s, 2H, CH <sub>2</sub> S), 4.82 (s, breit, 2H, CH <sub>2</sub> O), 5.04 (t, <sup>4</sup> J= 1.8 Hz, H <sub>1</sub> ), 5.73 (s, breit, H <sub>1</sub> ), 6.84–7.45 (m, 6H, Aryl-H)	
<b>6a</b> <sup>b)</sup>	3.72 (s, 2H, CH <sub>2</sub> S), 3.87 (s, 6H, CH <sub>2</sub> S), 6.60–7.33 (m, 5H, Pyridin-H), 8.11 (d, <sup>3</sup> J= 5.5 Hz, 1H, H2-Pyridin)	
<b>7a</b>	3.71 (s, 4H, CH <sub>2</sub> S), 3.88 (s, 4H, CH <sub>2</sub> S), 6.71 (dd, <sup>3</sup> J= 5 Hz, <sup>4</sup> J= 1 Hz, 2H, H3-Pyridin), 7.33 (s, breit, 2H, "H <sub>1</sub> ", H3-Pyridin), 8.00 (d, <sup>3</sup> J= 5 Hz, 2H, H2-Pyridin)	
<b>8a</b>	3.73 (s, 2H, CH <sub>2</sub> S), 3.77 (s, 4H, CH <sub>2</sub> S), 3.91 (s, 2H, CH <sub>2</sub> S), 6.66 (dd, <sup>3</sup> J= 5 Hz, <sup>4</sup> J= 1 Hz, 1H, H3-Pyridin), 7.32 (s, breit, 1H, "H <sub>1</sub> "), 7.61 (s, breit, 1H, "H <sub>1</sub> "), 8.03 (s, 2H, H2-Pyridin), 8.08 (d, <sup>3</sup> J= 5 Hz, H3-Pyridin)	
<b>9a</b> <sup>b)</sup>	3.70 (s, 2H, CH <sub>2</sub> S), 3.78 (s, 2H, CH <sub>2</sub> S), 3.80 (s, 2H, CH <sub>2</sub> S), 3.90 (s, 2H, CH <sub>2</sub> S), 6.72 (dd, <sup>3</sup> J= 5.5 Hz, <sup>4</sup> J= 1.5 Hz, 1H, H3-Pyridin), 6.85 (m, 3H, Aryl-H), 7.13 (s, leicht verbr., 2H, "H <sub>1</sub> ", H-9 und H-18), 8.05 (d, <sup>3</sup> J= 5.5 Hz, 1H, H2-Pyridin)	
<b>10a</b>	3.68 (s, 4H, CH <sub>2</sub> S), 3.94 (s, 4H, CH <sub>2</sub> S), 6.75 (dd, <sup>3</sup> J= 5 Hz, <sup>4</sup> J= 1 Hz, 2H, H3-Pyridin), 7.26 (s, breit, 2H, "H <sub>1</sub> ", H3-Pyridin), 8.05 (d, <sup>3</sup> J= 5 Hz, 2H, H2-Pyridin)	
<b>6b, c</b>	2.94 (m, verbr., 4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 3.15 (m, verbr., 4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 3.71 (s, 2H, CH <sub>2</sub> S), 3.75 (s, 2H, CH <sub>2</sub> S), 3.84 (s, 2H, CH <sub>2</sub> S), 4.06 (s, 2H, CH <sub>2</sub> S), 6.53–7.64 (m, 10H, Pyridin-H), 8.42 (d, <sup>3</sup> J= 5 Hz, 2H, H2-Pyridin)	
<b>7b, c</b> <sup>a)</sup>	-85°C: 2.00–4.05 (komplexes Spektrum, 4 AB-Systeme und 2 4 Spin-Systeme, 16H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> S), 4.65 (s, 2H, H <sub>1</sub> ), 5.94 (s, 2H, H <sub>1</sub> ), 7.03 (2 dd, <sup>3</sup> J= 5 Hz, <sup>4</sup> J= 1.5 Hz, 4H, H3-Pyridin), 8.40 (d, <sup>3</sup> J= 5 Hz, 2H, H2-Pyridin) 22°C: 2.72 (s, sehr breit, Koaleszenz überschritten, 8H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 3.67 (s, verbr., 8H, CH <sub>2</sub> S), 4.93 (dd, <sup>4</sup> J= 1.5 Hz, <sup>5</sup> J= <1 Hz, 2H, H <sub>1</sub> ), 5.78 (s, 2H, H <sub>1</sub> ), 7.03 (2 dd, <sup>3</sup> J= 5 Hz, 4H, H3-Pyridin), 8.43 (dd, <sup>3</sup> J= 5 Hz, 2H, H2-Pyridin), 8.52 (dd, <sup>3</sup> J= 5 Hz, 2H, H2-Pyridin)	
<b>8b, c</b>	2.00–4.00 (sehr breite Berge, Koaleszenz überschritten, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> und CH <sub>2</sub> S), 5.20 (s, 1H, H <sub>1</sub> ), 5.48 (s, 1H, H <sub>1</sub> ), 5.53 (s, 1H, H <sub>1</sub> ), 5.98 (t, <sup>4</sup> J= 1.5 Hz, 1H, H <sub>1</sub> ), 7.05 (2 dd, <sup>3</sup> J= 5.0 Hz, <sup>4</sup> J= 1.5 Hz, 2H, H3-Pyridin), 8.39 (s, breit, 4H, H3-Pyridin), 8.58 (d, <sup>3</sup> J= 5 Hz, 2H, H2-Pyridin)	
<b>10b</b> <sup>a)</sup>	-85°C: 2.05 (AB-System, d, <sup>2</sup> J= 9 Hz, 2H, CH <sub>2</sub> ), 3.10 (AB-System, d, <sup>2</sup> J= 9 Hz, 2H, CH <sub>2</sub> ), 3.63 (AB-System, d, <sup>2</sup> J= 15 Hz, 2H, CH <sub>2</sub> S), 4.05 (AB-System, d, <sup>2</sup> J= 15 Hz, 2H, CH <sub>2</sub> S), 5.43 (s, 2H, H <sub>1</sub> ), 6.98 (dd, <sup>3</sup> J= 5 Hz, <sup>4</sup> J= 1.5 Hz, 2H, H3-Pyridin), 8.41 (d, <sup>3</sup> J= 5 Hz, 2H, H2-Pyridin) 22°C: 2.63 (s, sehr breit, Koaleszenz überschritten, 4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 3.84 (s, verbr., 4H, CH <sub>2</sub> S), 5.52 (s, 2H, H <sub>1</sub> ), 7.01 (2 dd, <sup>3</sup> J= 5 Hz, <sup>4</sup> J= 1.5 Hz, 2H, H3-Pyridin), 8.45 (d, <sup>3</sup> J= 5 Hz, 2H, H2-Pyridin)	
<b>1</b>	2.13–2.48 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ), 2.95–3.46 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ), 4.03 (t, <sup>4</sup> J= 1.5 Hz, H <sub>1</sub> ), 4.33 (d, <sup>2</sup> J= 11 Hz, 1H, CH <sub>2</sub> O), 5.21 (d, <sup>2</sup> J= 11 Hz, 1H, CH <sub>2</sub> O), 6.90–7.42 (m, 5H, Aryl-H, H3-Pyridin), 7.72 (t, <sup>3</sup> J= 7.7 Hz, 1H, H4-Pyridin)	
<b>2</b> <sup>b)</sup>	2.03–2.20 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ), 3.10–3.25 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ), 3.90 (t, <sup>4</sup> J= 1.8 Hz, H <sub>1</sub> ), 4.38 (d, <sup>2</sup> J= 10 Hz, 1H, CH <sub>2</sub> O), 4.56 (s, leicht verbr., H <sub>1</sub> ), 5.32 (d, <sup>2</sup> J= 10 Hz, 1H, CH <sub>2</sub> O), 6.95–7.42 (m, 4H, Aryl-H, H3-Pyridin), 8.61 (d, <sup>4</sup> J= 4.5 Hz)	
<b>3</b> <sup>b)</sup>	2.07–2.23 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ), 3.18–3.32 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ), 4.01 (t, <sup>4</sup> J= 2 Hz, H <sub>1</sub> ), 4.33 (d, <sup>2</sup> J= 11 Hz, 1H, CH <sub>2</sub> O), 4.45 (t, <sup>4</sup> J= 2 Hz, H <sub>1</sub> ), 5.33 (d, <sup>2</sup> J= 11 Hz, 1H, CH <sub>2</sub> O), 6.90–7.43 (m, 3H, Aryl-H), 8.43 (d, <sup>4</sup> J= 2 Hz, 1H, H3-Pyridin), 8.58 (d, <sup>4</sup> J= 2 Hz, 1H, H3-Pyridin)	
<b>4</b> <sup>b)</sup>	2.25–2.40 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ), 3.08–3.16 (m, 1H, CH <sub>2</sub> ), 3.32–3.38 (m, 1H, CH <sub>2</sub> ), 3.86 (t, <sup>4</sup> J= 1.8 Hz, H <sub>1</sub> ), 4.20 (d, <sup>2</sup> J= 11 Hz, 1H, CH <sub>2</sub> O), 4.52 (s, leicht verbr., H <sub>1</sub> ), 5.19 (d, <sup>2</sup> J= 11 Hz, 1H, CH <sub>2</sub> O), 6.90–7.42 (m, 4H, Aryl-H, H3-Pyridin), 8.60 (d, <sup>4</sup> J= 5.5 Hz, 1H, H2-Pyridin)	
<b>5</b>	2.11 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ), 3.15 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ), 3.85 (t, <sup>4</sup> J= 2 Hz, H <sub>1</sub> ), 4.24 (d, <sup>2</sup> J= 11 Hz, 1H, CH <sub>2</sub> O), 4.45 (s, leicht verbr., H <sub>1</sub> ), 5.24 (d, <sup>2</sup> J= 11 Hz, 1H, CH <sub>2</sub> O), 6.84–7.51 (m, 6H, Aryl-H)	
<b>6</b> <sup>c)</sup>	2.30–2.60 (m, 4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 3.15–3.30 (m, 4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 4.60 (s, breit, 1H, H <sub>1</sub> ), 6.80–7.60 (m, 4H, Pyridin-H), 8.40 (d, <sup>3</sup> J= 5 Hz, 1H, H2-Pyridin)	
<b>7</b> <sup>a)</sup>	2.20–3.50 (m, 8H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 4.34 (s, 2H, H <sub>1</sub> ), 7.07 (dd, <sup>3</sup> J= 5.5 Hz, <sup>4</sup> J= 1.6 Hz, 2H, H3-Pyridin), 8.54 (d, <sup>3</sup> J= 5.5 Hz, 2H, H2-Pyridin)	
<b>8</b>	2.20–3.50 (m, 8H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 4.33 (t, <sup>4</sup> J= 1.5 Hz, 1H, H <sub>1</sub> ), 4.48 (s, breit, 1H, H <sub>1</sub> ), 7.01 (dd, <sup>3</sup> J= 5.8 Hz, <sup>4</sup> J= 1.8 Hz, 1H, H3-Pyridin), 8.35 (s, breit, 2H, H2-Pyridin), 8.53 (d, <sup>3</sup> J= 5 Hz, 1H, H2-Pyridin)	
<b>9</b>	2.00–2.44 (m, 4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , komplexes 4 Spin-System), 3.00–3.33 (m, 4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , komplexes 4 Spin-System), 4.20 (t, <sup>4</sup> J= 1.5 Hz, H <sub>1</sub> ), 4.32 (s, verbr., H <sub>1</sub> ), 6.84–7.40 (m, 4H, Aryl-H, H3-Pyridin), 8.46 (d, <sup>3</sup> J= 5.5 Hz, 1H, H2-Pyridin)	
<b>10</b>	2.00–3.30 (m, 8H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 4.31 (s, 2H, H <sub>1</sub> ), 6.93 (dd, <sup>3</sup> J= 5.5 Hz, <sup>4</sup> J= 1.6 Hz, 2H, H3-Pyridin), 8.51 (d, <sup>3</sup> J= 5.5 Hz, 2H, H2-Pyridin)	

a) 90 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. — b) 200 MHz, CDCl<sub>3</sub>. — c) 60 MHz, CDCl<sub>3</sub>.

[2](2,4)Pyridino[2](2,4)pyridinophan (**10**) und 2-Thia[3](2,4)-pyridino[2](2,4)pyridinophan (**10b**): Thiaphan: 350 mg (1.27 mmol) **10a**.

**10**: Ausb. 61 mg (23%);  $R_f$ : 0.29 [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH (100:1)]; Schmp. 128–130°C (*n*-Hexan).

**10b**: Ausb. 21 mg (7%);  $R_f$ : 0.22 [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH (100:1)]; Schmp. 166–170°C (*n*-Hexan).

Tab. 4. Analytische Daten der 10-Oxa-2-thia[3.2]phane **1a–4a**, 2,11-Dithia[3.3]phane **6a–10a**, 2-Thia[3.2]phane **6b,c**, **10b**, 1-Oxa[2.2]phane **1–5** und [2.2]Phane **6–10**

Nr.	Summenformel (Molmasse)	MS ( $n/z$ )	A n a l y s e			
			C	H	N	
<u>1a</u>	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> NOS (243.3)	Ber. 243.0719 Gef. 243.0715				
<u>2a</u>	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> NOS (243.3)	Ber. 243.0719 Gef. 243.0721				
<u>3a</u>	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> NOS (243.3)	Ber. 243.0719 Gef. 243.0719				
<u>4a</u>	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> NOS (243.3)	Ber. 243.0719 Gef. 243.0723				
<u>6a</u>	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (274.4)	Ber. 274.0599 Gef. 274.0607	Ber. 61.28 Gef. 61.13	5.14 5.07	10.21 10.10	
<u>7a</u>	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (274.4)	Ber. 274.0599 Gef. 274.0614	Ber. 61.28 Gef. 60.97	5.14 5.16	10.21 10.03	
<u>8a</u>	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (274.4)	Ber. 274.0599 Gef. 274.0597	Ber. 61.28 Gef. 61.02	5.14 5.16	10.21 10.07	
<u>9a</u>	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> NS <sub>2</sub> (273.4)	Ber. 273.0646 Gef. 273.0646				
<u>10a</u>	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (274.4)	Ber. 274.0599 Gef. 274.0601	Ber. 61.28 Gef. 60.73	5.14 5.52	10.21 9.85	
<u>6b,c</u>	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> S (242.3)	Ber. 242.0878 Gef. 242.0882				
<u>10b</u>	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> S (242.3)	Ber. 242.0878 Gef. 242.0880				
<u>1</u>	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> NO (211.3)	Ber. 211.0997 Gef. 211.0960	Ber. 79.60 Gef. 79.67	6.20 6.15	6.63 6.61	
<u>2</u>	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> NO (211.3)	Ber. 211.0997 Gef. 211.0982				
<u>3</u>	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> NO (211.3)	Ber. 211.0997 Gef. 211.0997				
<u>4</u>	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> NO (211.3)	Ber. 211.0997 Gef. 211.0988	Ber. 79.60 Gef. 79.50	6.20 6.14	6.63 6.51	
<u>5</u>	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O (210.3)	Ber. 210.1044 Gef. 210.1034	Ber. 85.68 Gef. 85.61	6.71 6.55		
<u>6</u>	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> (210.3)	Ber. 210.1157 Gef. 210.1154				
<u>7</u>	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> (210.3)	Ber. 210.1157 Gef. 210.1156	Ber. 79.97 Gef. 79.60	6.71 6.88	13.32 13.10	
<u>8</u>	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> (210.3)	Ber. 210.1157 Gef. 210.1147				
<u>9</u>	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> N (209.3)	Ber. 209.1204 Gef. 209.1196				
<u>10</u>	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> (210.3)	Ber. 210.1157 Gef. 210.1142				

Tab. 5. Retentionszeiten (A)<sup>a)</sup>, UV- (B)<sup>b)</sup> und CD-Werte (C)<sup>c)</sup>, (D)<sup>d)</sup> der Oxa[2.2]phane **1–5** und [2.2]Phane **6, 8** und **9**

(+)- <u>1</u>	A: -11.0.- B: $\epsilon_{204} = 31200$ (4.49), $\epsilon_{276} = 2730$ (3.44).- C: $\Delta\epsilon_{226} = -11.4$ , $\Delta\epsilon_{267} = +10.8$ , $\Delta\epsilon_{293} = -1.3$ .- D: Breites starkes positives Maximum bei 280 nm; Null- durchgang bei 256 nm; starkes negatives Maximum unter- halb 220 nm
(-)- <u>1</u>	A: 13.7.- C: $\Delta\epsilon_{226} = +10.3$ , $\Delta\epsilon_{267} = -9.5$ , $\Delta\epsilon_{293} = +1.1$
(-)- <u>2</u>	A: 12.5.- B: $\epsilon_{>205} = \text{Max.} \sim 30000$ ; $\epsilon_{285} = 2400$ (3.38).- C: $\Delta\epsilon_{248} = +6.5/10.8$ ; $\Delta\epsilon_{273} = -10.8/10.8$ .- D: $\Delta\epsilon_{220} = -5.0/10.0$ ; $\Delta\epsilon_{241} = +10.0/10.0$ ; $\Delta\epsilon_{292} = -1.1/10.0$
(+)- <u>3</u>	A: 15.0.- C: $\Delta\epsilon_{242} = +12.5/12.5$ ; $\Delta\epsilon_{262} = +1.5/12.5$ ; $\Delta\epsilon_{284} = +10.1/12.5$ .- D: $\Delta\epsilon_{294} = +4.8/4.8$
(-)- <u>3</u>	A: 14.0.- B: $\epsilon_{>205} = \text{Max.} \sim 30000$ ; $\epsilon_{276} = 2400$ (3.38).- C: $\Delta\epsilon_{242} = -12.5/12.5$ ; $\Delta\epsilon_{262} = -1.5/12.5$ ; $\Delta\epsilon_{284} = -10.1/12.5$ .- D: $\Delta\epsilon_{294} = -4.8/4.8$
(+)- <u>4</u>	A: 15.0.- B: $\epsilon_{>205} = \text{Max.} \sim 30000$ ; $\epsilon_{285} = 2400$ (3.38).- C: $\Delta\epsilon_{236} = +4.1/4.4$ ; $\Delta\epsilon_{255} = -1.1/4.4$ ; $\Delta\epsilon_{280} = +4.4/4.4$ .- D: $\Delta\epsilon_{232} = -3.8/3.8$ ; $\Delta\epsilon_{257} = -3.0/3.8$ ; $\Delta\epsilon_{300} = +1.0/3.8$
(+)- <u>5</u>	A: 19.0.- B: $\epsilon_{208} = 36400$ (4.56); $\epsilon_{271} = 1100$ (3.04); $\epsilon_{315} = 78$ (1.89) <sup>f)</sup> .- C: $\Delta\epsilon_{234} = 14.3$ ; $\Delta\epsilon_{277} = 2.26$ ; $\Delta\epsilon_{285} = 2.17$
(-)- <u>5</u>	A: 26.8.- C: $\Delta\epsilon_{234} = -11.6$ ; $\Delta\epsilon_{277} = -1.71$ ; $\Delta\epsilon_{285} = -1.56$
(+)- <u>6</u>	A: 7.5.- B: $\epsilon_{>205} = \text{Max.} \sim 30000$ ; $\epsilon_{267} = 3000$ (3.38).- C: $\Delta\epsilon_{242} = -0.6/2.2$ ; $\Delta\epsilon_{265} = +2.2/2.2$ ; $\Delta\epsilon_{283} = -0.8/2.2$ .- D: Geringer Enantiomerenüberschuß; kein brauchbares Spektrum
(-)- <u>6</u>	A: 9.0.- C: $\Delta\epsilon_{242} = +0.6/2.2$ ; $\Delta\epsilon_{265} = -2.2/2.2$ ; $\Delta\epsilon_{283} =$ $+0.8/2.2$ .- D: Geringer Enantiomerenüberschuß; kein brauchbares Spektrum
(+)- <u>8</u>	A: 6.0.- C: $\Delta\epsilon_{244} = -3.3/6.1$ ; $\Delta\epsilon_{267} = +6.1/6.1$ ; $\Delta\epsilon_{283} =$ $-0.5/6.1$ .- D: $\Delta\epsilon_{228} = -3.2/5.5$ ; $\Delta\epsilon_{278} = +5.5/5.5$
(-)- <u>8</u>	A: 5.0.- B: $\epsilon_{>205} = \text{Max.} \sim 30000$ ; $\epsilon_{270} \sim 3000$ (3.00).- C: $\Delta\epsilon_{244} = +3.3/6.1$ ; $\Delta\epsilon_{267} = -6.1/6.1$ ; $\Delta\epsilon_{283} = +0.5/6.1$ .- D: $\Delta\epsilon_{228} = +3.2/5.5$ ; $\Delta\epsilon_{278} = -5.5/5.5$
(+)- <u>9</u>	A: 7.7.- B: $\epsilon_{>205} = \text{Max.} \sim 30000$ ; $\epsilon_{273} = 3400$ (3.53); <u>0.1N HCl</u> : $\epsilon_{>205} = \text{Max.} \sim 30000$ ; $\epsilon_{281} = 2500$ (3.39).- C: $\Delta\epsilon_{247} = -1.6/3.8$ ; $\Delta\epsilon_{274} = +3.8/3.8$ .- D: $\Delta\epsilon_{233} = -3.1/3.1$ ; $\Delta\epsilon_{295} = +0.2/3.1$
(-)- <u>9</u>	A: 9.5.- C: $\Delta\epsilon_{247} = +1.6/3.8$ ; $\Delta\epsilon_{274} = -3.8/3.8$ .- D: $\Delta\epsilon_{233} = +3.1/3.1$ ; $\Delta\epsilon_{295} = -0.2/3.1$

<sup>a)</sup> [min]. - <sup>b)</sup>  $\epsilon_{\lambda}$  [cm<sup>2</sup>/mol],  $\lambda$  [nm] (lg  $\epsilon$ ), in Methanol. - <sup>c)</sup>  $\Delta\epsilon_{\lambda}$ ,  $\lambda$  [nm], in Methanol. - <sup>d)</sup>  $\Delta\epsilon_{\lambda}$ ,  $\lambda$  [nm], qualit. Messung in 0.1 N HCl. - <sup>e)</sup> Die Stärke der Extrema ist, da kein Enantiomerenüberschuß bestimmt wurde, relativ zum stärksten Extremum angegeben; **1** und **5** sind enantiomerenrein. - <sup>f)</sup> Bei  $\lambda = 271$  und 315 nm keine ausgeprägten Maxima, sondern Angabe der Plateaumitten.

Enantiomertrennung der 1-Oxa[2.2]phane **1–5** und [2.2]Phane **6, 8, 9**: Die Trennung erfolgte mittels HPLC an (+)-Poly(triphenylmethyl-methacrylat)<sup>12)</sup> im Falle von **2–4, 6, 8** und **9**, an (+)-



Poly(diphenyl-2-pyridylmethyl-methacrylat)<sup>12)</sup> bei **1** und an Cellulose-tris(3,5-dimethylphenyl)carbammat<sup>11)</sup> bei **5**. Säulendimension: 250 × 9.6 mm (**1**: 250 × 4.6 mm; **5**: 500 × 4.6 mm); Eluent: Methanol (**5**: *n*-Hexan); Durchflußgeschwindigkeit: 1.2 ml/min (**1**: 0.5 ml/min); Arbeitsdruck: 900 psi (**1**: 200 psi, **5**: 210 psi). Die Detektion erfolgte polarimetrisch bei  $\lambda = 364$  nm bzw. durch UV bei  $\lambda = 254$  nm. Bei **1** und **5** konnte eine Basislinientrennung erreicht werden; bei **2**, **3**, **6** und **9** ist die Antrennung nur unter Zuhilfenahme des Durchflußpolarimeters möglich; bei **4** und **8** ist die Antrennung auch in der UV-Detektion sichtbar.

(+)-**1**: Trennfaktor  $\alpha$ : 2.94;  $[\alpha]_D^{25} = +37$ ,  $[\alpha]_{378}^{25} = +39$ ,  $[\alpha]_{346}^{25} = +46$ ,  $[\alpha]_{336}^{25} = +110$ ,  $[\alpha]_{365}^{25} = +290$  ( $c = 0.18$ , CH<sub>3</sub>OH).

(-)-**1**:  $[\alpha]_D^{25} = -37$ ,  $[\alpha]_{378}^{25} = -39$ ,  $[\alpha]_{346}^{25} = -46$ ,  $[\alpha]_{336}^{25} = -110$ ,  $[\alpha]_{365}^{25} = -290$  ( $c = 0.18$ , CH<sub>3</sub>OH).

(+)-**5**:  $[\alpha]_D^{25} = +8$ ,  $[\alpha]_{378}^{25} = +9$ ,  $[\alpha]_{346}^{25} = +11$ ,  $[\alpha]_{336}^{25} = +27$ ,  $[\alpha]_{365}^{25} = +70$ ,  $[\alpha]_{302}^{25} = +343$  ( $c = 0.35$ , CH<sub>3</sub>OH).

Retentionszeiten, UV- und CD-Werte von **1–6**, **8** und **9** siehe Tab. 5.

#### CAS-Registry-Nummern

(±)-**1**: 117180-45-7 / (+)-**1**: 117180-51-5 / (-)-**1**: 115018-55-8 / (±)-**1a**: 117180-39-9 / (±)-**2**: 117180-46-8 / (-)-**2**: 115018-56-9 / (±)-**2a**: 117180-40-2 / (±)-**3**: 117180-47-9 / (+)-**3**: 117180-53-7 / (-)-**3**: 115018-57-0 / (±)-**3a**: 117180-41-3 / (±)-**4**: 117180-48-0 / (+)-**4**: 117180-54-8 / (±)-**4a**: 117180-42-4 / (±)-**5**: 106484-47-3 / (+)-**5**: 117180-52-6 / (-)-**5**: 115074-94-7 / (±)-**5a**: 117144-70-4 / (±)-**6**: 117120-63-5 / (+)-**6**: 117180-55-9 / (-)-**6**: 117180-56-0 / (±)-**6a**: 117120-53-3 / (±)-**6b**: 117120-66-8 / (±)-**6c**: 117120-60-2 / (±)-**7**: 117120-64-6 / (±)-**7a**: 117120-54-4 / (±)-**7b**: 117120-57-7 / (±)-**7c**: 117120-61-3 / (±)-**8**: 117180-49-1 / (+)-**8**: 117180-57-1 / (-)-**8**: 117180-58-2 / (±)-**8a**: 117180-43-5 / (±)-**8b**: 117120-58-8 / (±)-**8c**: 117120-62-4 / (±)-**9**: 117180-50-4 / (+)-**9**: 117180-59-3 / (-)-**9**: 117180-60-6 / (±)-**9a**: 117180-44-6 / (±)-**10**: 117120-65-7 / (±)-**10a**: 117120-55-5 / (±)-**10b**: 117120-59-9 / **11**: 76106-64-4 / **12**: 626-15-3 / **13**: 7703-74-4 / **14**: 101822-23-5 / **15**: 41711-38-0 / **16**: 41563-69-3 / **17**: 13671-28-8 / **18**: 116115-73-2 / **19**: 117120-56-6 / *m*-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>Br: 74597-04-9 / *m*-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>OH: 620-24-6 / 2,4-Pyridindicarbonsäure-dimethylester: 25658-36-0 / 2,4-Bis(hydroxymethyl)pyridin: 21071-04-5

<sup>1)</sup> <sup>1a)</sup> Ch. Krieger, H. Lehner, K. Schlögl, *Monatsh. Chem.* **107** (1976) 195. — <sup>1b)</sup> H. Keller, Ch. Krieger, E. Langer, H. Lehner, G. Derflinger, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 1296. — <sup>1c)</sup> H. Keller, H. Lehner, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 595. — <sup>1d)</sup> H. Keller, Ch. Krieger, E. Langer, H. Lehner, G. Derflinger, *Tetrahedron* **34** (1978)

871. — <sup>1e)</sup> D. Krois, E. Langer, H. Lehner, *Tetrahedron* **36** (1980) 1345. — <sup>1f)</sup> H. Lehner, H. Paulus, K. Schlögl, *Monatsh. Chem.* **112** (1981) 511.
- <sup>2a)</sup> K. Meurer, F. Vögtle, A. Mannschreck, G. Stühler, H. Puff, A. Roloff, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 3484. — <sup>2b)</sup> F. Vögtle, K. J. Przybilla, A. Mannschreck, N. Pustet, P. Büllesbach, H. Reuter, H. Puff, *Chem. Ber.* **121** (1988) 823. — <sup>2c)</sup> F. Vögtle, J. Struck, H. Puff, P. Woller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1248. — <sup>2d)</sup> F. Vögtle, K. Mittelbach, J. Struck, M. Nieger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, im Druck.
- <sup>3)</sup> K. J. Przybilla, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **100** (1988) 987; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 976.
- <sup>4)</sup> F. Vögtle, *Chem.-Ztg.* **96** (1972) 396; L. Rossa, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **113** (1983) 1.
- <sup>5)</sup> N. Sendhoff, W. Kißener, F. Vögtle, S. Franken, H. Puff, *Chem. Ber.* **121** (1988) 2179.
- <sup>6)</sup> J. Bruhin, W. Jenny, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1215; H. W. Haelen, *ibid.* **1974**, 3053; V. Boekelheide, I. Reingold, M. Tuttle, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 406.
- <sup>7)</sup> T. Kawashima, S. Kurioka, Y. Tohda, M. Ariga, Y. Mori, S. Misumi, *Chem. Lett.* **1985**, 1289.
- <sup>8)</sup> H. Takemura, T. Shinmyozu, T. Inazu, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 1031.
- <sup>9)</sup> Die N-Extrusion wurde von uns an Bipyridinophanen bereits mit Erfolg angewendet: F. Kochendörfer, F. Vögtle; unveröffentlichte Ergebnisse.
- <sup>10)</sup> T. Sato, M. Wakabayashi, K. Hata, M. Kainosho; *Tetrahedron* **27** (1971) 2737.
- <sup>11)</sup> Y. Okamoto, K. Hatada, *Chem. Lett.* **1986**, 1237; Y. Okamoto, K. Hatada, *J. Chromatogr.* **363** (1986) 173.
- <sup>12)</sup> Y. Okamoto, M. Ishikura, K. Hatada, H. Yuki, *Polym. J.* **15** (1983) 851; Y. Okamoto, K. Hatada, *J. Liq. Chromatogr.* **9** (1986) 369.
- <sup>13)</sup> G. Hesse, R. Hagel, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 996; A. Mannschreck, E. Gmahl, T. Burgemeister, F. Kastner, V. Sinnwell, *Angew. Chem.* **100** (1988) 299; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 270.
- <sup>14)</sup> B. Kainradl, H. Langer, H. Lehner, K. Schlögl, *Liebigs Ann. Chem.* **766** (1972) 16.
- <sup>15)</sup> H. Förster, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **89** (1977) 443; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 429.
- <sup>16)</sup> N. Harada, K. Nakanishi, *Circular Dichroic Spectroscopy — Exciton Coupling in Organic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley 1983.
- <sup>17)</sup> K. Shingu, S. Imajo, H. Kuritani, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6966.
- <sup>18)</sup> Persönliche Mitteilung von Prof. J. Hormes, Physikal. Institut der Univ. Bonn.
- <sup>19)</sup> M. I. Dawson, P. D. Hobbs, K. Kuhlmann, V. A. Fung, C. T. Helmes, U.-R. Chao, *J. Med. Chem.* **23** (1980) 1013.
- <sup>20)</sup> W. S. Murphy, S. Wattansin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1980**, 1555.
- <sup>21)</sup> Analog der Vorschrift von K. Tsuda, N. Ikekawa, R. Takasaki, Y. Yamakawa, *Chem. Pharm. Bull. Jpn.* **1** (1953) 142.
- <sup>22)</sup> Hersteller Normag, Otto Fritz GmbH, 6238 Hofheim/Taunus.